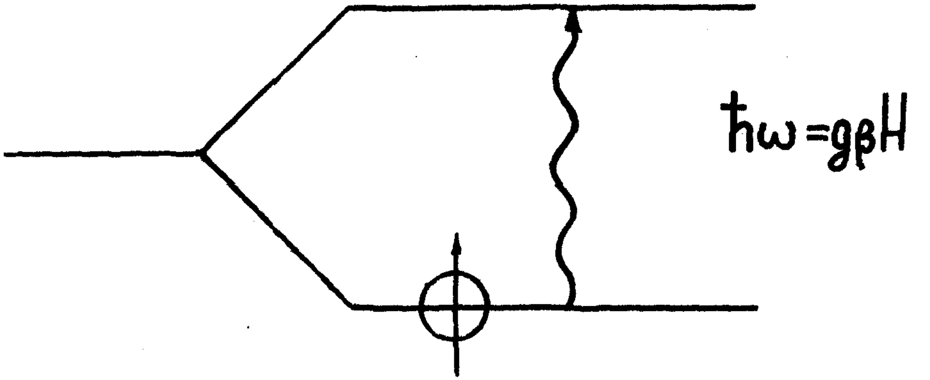
С.А.Дзюба

ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

ЧАСТЬ 1

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.А.ДЗЮБА

ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

ЧАСТЬ 1

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

НОВОСИБИРСК
1994

ББК В 377.3I
УДК 538.6I

Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Ч. I: Спектры магнитного резонанса: Учеб. пособие / Новосиб. ун-т. Новосибирск, 1994. I08 с.

ISBN 5-230-13579-4

Изложены основные принципы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Основное внимание уделено последовательному квантово-механическому описанию физических основ интерпретации спектров магнитного резонанса.

Пособие предназначено для студентов физических и химических факультетов университетов, специализирующихся в областях химической физики, физической химии и биофизики.

ISBN 5-230-13579-4 © Новосибирский государственный университет, 1994

Предисловие

Эффект магнитного резонанса состоит в резонансном воздействии переменного магнитного поля на уровни энергии электронных или ядерных спинов, находящихся в постоянном магнитном поле. Подразделяется магнитный резонанс на две области: ЭПР и ЯМР. За полвека своего развития магнитный резонанс превратился в мощный метод физического исследования структуры и свойств вещества, который используется в физике, химии, биологии, медицине и других областях науки. Широкое развитие получили также практические приложения ядерного магнитного резонанса, самым значительным среди которых является медицинская ЯМР-томография.

Целью данного учебного пособия является изложение основных физических принципов, которые необходимо учитывать при объяснении экспериментальных спектров магнитного резонанса. Автор стремился достичь одновременно строгости и доступности изложения. Предполагается наличие у читателя знания квантовой механики в объеме университетского курса. Пособие написано на основе курса лекций, читавшихся автором в течение ряда лет студентам кафедры химической физики НГУ и в течение одного семестра студентам-физикам университета Кансей Гакуин (г. Нисиномия, Япония).

1. ПОНЯТИЕ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1.1. Магнитный момент и ларморова прецессия

Магнитный резонанс для электронов и ядер обусловлен наличием у этих частиц спиновых магнитных моментов. Последовательное описание магнитного резонанса возможно только на основе квантовой механики. Ряд важных понятий вытекает, однако, из электродинамики макроскопической системы зарядов. Напомним здесь важнейшие из них.

Магнитный момент вводится для системы зарядов, движущихся стационарно в ограниченном объеме. Радиус-вектор заряда с номером n обозначим $\mathbf{r}_n$, его скорость - $\mathbf{v}_n$, сам заряд - e_n. Тогда магнитным моментом этой системы называется вектор

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c}\sum_n e_n \mathbf{r}_n \times \mathbf{v}_n . \qquad (1.1)$$

Магнитный момент $\mathbf{M}$ называется также магнитным диполем. Из уравнений электродинамики следует, что магнитное поле, создаваемое системой этих зарядов на большом от нее расстоянии (большем размеров системы), дается формулой

$$\mathbf{H} = \frac{3\mathbf{R}\,(\mathbf{M}\mathbf{R})}{R^5} - \frac{\mathbf{M}}{R^3}, \qquad (1.2)$$

где $\mathbf{R}$ - радиус-вектор, проведенный в точку наблюдения из начала системы координат, которое выбирается где-то в пределах данной системы зарядов.

Если все заряды и их массы одинаковы, (1.1) можно переписать как

$$\mathbf{M} = \frac{e}{2mc}\sum_n m\mathbf{r}_n \times \mathbf{v}_n = \gamma \mathbf{G}, \qquad (1.3)$$

где

$$\mathbf{G} = \sum_n \mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n \qquad (1.4)$$

есть механический момент импульса системы, а константа пропорциональности $\gamma = e/2mc$ между механическим и магнитным моментом называется гиромагнитным отношением. (Такое использование этого термина сложилось исторически. На самом деле правильнее его применять для обратного отношения.)

Пусть теперь наша система зарядов находится во внешнем постоянном однородном магнитном поле. Из уравнений электродинамики также следует, что энергия этой системы есть

$$E = -\mathbf{M}\,\mathbf{H}. \qquad (1.5)$$

Направление магнитного момента в пространстве в данном случае может не быть постоянным. Его изменение подчиняется уравнению движения

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \qquad (I.6)$$

Перепишем это уравнение для вектора $\mathbf{M}$ в уравнение для трех его компонент. Пусть $\mathbf{H} = \mathrm{const}$, $\mathbf{H} = (0,\ 0,\ H_0)$. Введем также величину размерности частоты $\omega_0 \equiv \gamma H_0$. Тогда

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y, \\ \dfrac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x, \\ \dfrac{dM_z}{dt} = 0. \end{cases} \qquad (1.7)$$

Решение этой системы с заданными начальными условиями $M_x(0)$, $M_y(0)$ и $M_z(0)$ имеет вид

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_x(0)\cos\omega_0 t + M_y(0)\sin\omega_0 t, \\ M_y(t) &= -M_x(0)\sin\omega_0 t + M_y(0)\cos\omega_0 t, \\ M_z(t) &= M_z(0). \end{aligned} \qquad (1.8)$$

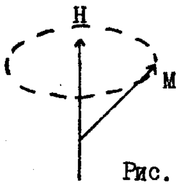


Рис. I

Эти уравнения описывают прецессию вектора $\mathbf{M}$ вокруг внешнего поля $\mathbf{H}$ с частотой ω. В ходе этой прецессии вектор магнитного момента по величине не меняется. Его направление описывает конус с осью вдоль оси Z. Эта прецессия называется ларморовой прецессией, сама же частота ω_0 - ларморовой частотой (рис. I).

Если в системе имеются два магнитных момента $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, то

в соответствии с (1.2) и (1.5) энергия их взаимодействия на расстояниях, много больших собственных их размеров, есть

$$E = \frac{M_1 M_2}{R^3} - 3\frac{(M_1 R)(M_2 R)}{R^5}, \qquad (1.9)$$

где **R** - радиус-вектор, соединяющий оба момента. Взаимодействие двух магнитных моментов называется также магнитным диполь-дипольным взаимодействием.

1.2. Оператор момента импульса

В атомах и молекулах момент импульса и связанный с ним магнитный момент могут создаваться за счет орбитального движения электронов. По этой причине момент импульса называется также орбитальным моментом. Описание свойств системы на таком микроскопическом уровне возможно только с помощью аппарата квантовой механики. При переходе к квантовой механике классическое выражение для механического момента импульса (I.4) заменяется квантовомеханическим оператором. Так как оператор импульса частицы есть $-i\hbar\nabla$, оператор момента импульса одной частицы должен иметь вид $-i\hbar\, \mathbf{r}\times\nabla$. Обычно момент импульса измеряется в единицах постоянной Планка $\hbar$. Тогда оператор момента для системы частиц есть

$$\hat{L} = -i \sum_n \mathbf{r}_n \times \nabla_n. \qquad (I.10)$$

Для системы, находящейся во внешнем поле, момент импульса в общем случае не сохраняется. Закон сохранения имеет, однако, место для центрально-симметричного поля. Таким типом симметрии обладают свободные атомы.

Если момент импульса не сохраняется, можно поставить вопрос о среднем его значении. Квантовомеханическое среднее определяется интегралом

$$\langle L\rangle = \int \phi^* \hat{L} \phi\, dq, \qquad (I.11)$$

где ϕ - волновая функция системы, а q - набор всех пространственных координат. Можно показать, что для всякого невырожденного состояния в отсутствие внешнего магнитного поля

$\langle L\rangle = 0$. Это следует из того, что гамильтониан системы $\mathscr{H}$ является в этом случае действительным. Тогда уравнение Шредингера $\mathscr{H}\phi = E\phi$ при операции комплексного сопряжения переходит в уравнение $\mathscr{H}\phi^* = E\phi^*$. Из условия невырожденности состояния следует тогда, что ϕ и ϕ^* могут отличаться друг от друга лишь несущественным фазовым множителем с модулем, равным единице, т.е. если этот множитель не учитывать, волновая функция ϕ должна быть вещественной. Так как выражение (1.10) является чисто мнимым, среднее значение (1.11) также должно быть мнимым. С другой стороны, среднее значение любой измеряемой физической величины может быть только действительным. Отсюда и следует, что это значение может равняться только нулю.

Напомним теперь основные свойства оператора момента.

Различные проекции оператора удовлетворяют следующим правилам коммутации:

$$\{\hat{L}_y,\hat{L}_z\} = i\hat{L}_x, \qquad \{\hat{L}_z,\hat{L}_x\} = i\hat{L}_y, \qquad \{\hat{L}_x,\hat{L}_y\} = i\hat{L}_z. \qquad (1.12)$$

Так как разные проекции не коммутируют между собой, они не могут одновременно иметь определенных значений.

Из операторов $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ можно составить оператор квадрата величины момента импульса

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \qquad (1.13)$$

Этот оператор коммутирует со всеми проекциями

$$\{\hat{L}^2,\hat{L}_x\} = \{\hat{L}^2,\hat{L}_y\} = \{\hat{L}^2,\hat{L}_z\} = 0. \qquad (1.14)$$

Это означает, что квадрат момента может иметь определенное значение одновременно с проекцией на одну из осей.

Пусть такой осью будет ось Z. Собственные функции операторов $\hat{L}_z$ и $\hat{L}^2$ определяются целыми квантовыми числами M и L соответственно. Обозначим эти собственные функции как $|LM\rangle$. Тогда

$$\hat{L}_z|LM\rangle = M\,|LM\rangle,$$
$$\hat{L}^2|LM\rangle = L(L+1)\,|LM\rangle. \qquad (1.15)$$

Причем $L \geq 0$, а M меняется от $-L$ до L с шагом 1. Явный вид

собственных функций дается сферическими гармониками $Y_{LM}(\vartheta,\varphi)$, они зависят только от полярных координат ϑ и φ сферической системы координат.

Полезно ввести операторы

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \qquad (1.16)$$

Отличные от нуля матричные элементы этих операторов

$$\langle LM|\hat{L}_+|L,M-1\rangle = \langle L,M-1|\hat{L}_-|LM\rangle = \sqrt{(L+M)(L-M+1)}. \qquad (1.17)$$

Операторы $\hat{L}_+$ и $\hat{L}_-$ называются соотвественно операторами повышения и понижения. Действительно, согласно (1.17), первый из них при действии на волновую функцию повышает квантовое число M, а второй понижает.

Отметим также полезную формулу, используемую при расчете скалярного произведения двух операторов:

$$\hat{L}_1\hat{L}_2 = \hat{L}_{1z}\hat{L}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{L}_{1+}\hat{L}_{2-} + \hat{L}_{1-}\hat{L}_{2+}). \qquad (1.18)$$

Наконец, можно ввести оператор магнитного момента, который по аналогии с (1.3) есть

$$\hat{\mu} = \gamma\hbar\hat{L}. \qquad (1.19)$$

Таким образом, магнитный момент за счет орбитального движения является величиной, кратной константе

$$\beta = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2mc} = 0{,}927\cdot 10^{-20}\ \text{эрг/гс}, \qquad (1.20)$$

где e и m – заряд и масса электрона соответственно ($e > 0$). Константа β называется магнетоном Бора.

В молекулах сферическая симметрия поля не имеет места, и можно говорить только о среднем значении орбитального момента. Оказывается, что за очень редким исключением основное состояние молекул является невырожденным по орбитальным квантовым числам (вырождение может быть по спину (п. 1.4)). Отсюда, согласно вышеизложенному, следует, что $\langle L\rangle = 0$. Поэтому в магнитном резонансе молекул оператор орбитального момента и связанный

с ним магнитный момент важны только при вычислении разного рода поправок к эффектам, обусловленным наличием у частиц спинового магнитного момента.

1.3. Магнитные моменты электрона и ядер

Свободный электрон и многие ядра обладают спином. Спин – это "собственный" момент частицы, не связанный с ее движением в пространстве. Величина эта векторная. Измеряется спин, как и орбитальный момент, в единицах постоянной Планка $\hbar$. Оператор спина имеет все те же свойства, что и оператор орбитального момента за исключением зависимости собственных функций от пространственных координат. Также он отличается тем, что может иметь значения, кратные 1/2, т.е. 1/2, 1, 3/2 и т.д. Спины ядер мы будем обозначать буквой I, а спины электрона – буквой S. Для краткости в дальнейшем мы не будем использовать шляпку над оператором спина.

Частица со спином имеет также магнитный момент. Для ядер и свободного электрона связь между спиновым и магнитным моментами дается в виде, аналогичном выражению (1.19) для орбитального момента:

$$\mu_N = \gamma_N\hbar I, \qquad (1.21)$$
$$\mu_e = -\gamma_e\hbar S,$$

где γ_N и γ_e – гиромагнитные отношения для данного ядра (для разных ядер оно разное) и свободного электрона соответственно. Их величины отличаются от гиромагнитного отношения для орбитального момента. Прежде чем их здесь приводить, укажем, что вместо гиромагнитного отношения используются также и другие константы:

$$\mu_N = g_N\beta_N I, \qquad (1.22)$$
$$\mu_e = -g_e\beta S,$$

где g_N и g_e – безразмерные константы, называемые g-факторами (соответственно ядра и свободного электрона), β_N ядерный магнетон,

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2M_pc} = 0{,}505\cdot 10^{-23}\ \text{эрг/гс}. \qquad (1.23)$$

Здесь M_p – масса протона. Константа β – введенный ранее магнетон

Бора (1.20). Константы связаны соотношениями $\gamma_N\hbar = g_N\beta_N$ и $\gamma_e\hbar = g_e\beta$. Знак минус для электрона связан с его отрицательным зарядом.

Для свободного электрона g-фактор получается теоретически из релятивистского уравнения Дирака. Он равен 2,0023. Соответственно $\gamma_e = 1.76 \cdot 10^7$ рад/(с·гс).

Для ядер величина g_N (или γ_N) может быть получена только из эксперимента. Величины спинов и констант g_N и γ_N для некоторых ядер приведены в табл. I. Здесь же даны значения квадрупольного момента Q, которым обладают ядра со спином I > 1/2 и который будет рассматриваться в разд. 8. Отметим, что все ядра с нечетным массовым числом имеют полуцелый спин. У ядер с четным массовым числом спин целый. Если заряд ядра тоже четный, то спин равен нулю (например, у $^{12}_{6}C$). Ядра с ненулевым спином называются часто магнитными.

Таблица I

Магнитные параметры ядер

Ядро	I	Естеств. содерж., %	g_N	γ_N, рад/с·гс	Q, 10^{-24} см$^{-2}$
^1H	1/2	99,98	5,585	26753	-
^2H	1	0,015	0,857	4107	0,00274
^{13}C	1/2	1,108	1,405	6728	-
^{14}N	1	99,63	0,403	1934	0,02
^{15}N	1/2	0,37	-0,567	-2712	-
^{19}F	1/2	100	5,257	25179	-
^{31}P	1/2	100	2,263	10840	-
^{35}Cl	3/2	75,53	0,548	2624	-0,079
^{37}Cl	3/2	24,47	0,456	2184	-0,062

Отметим, что во всех органических веществах содержатся магнитные ядра. Это протоны и ядра ^{13}C.

Электрон имеет спин, равный 1/2. В подавляющем большинстве окружающих нас химических соединений спины электронов спарены друг с другом, т.е. их молекулы имеют полный спин, равный нулю. Имеется, однако, целый ряд важных классов соединений, в которых присутствуют неспаренные электроны. Такими соединениями являются промежуточные продукты химических превращений: свободные атомы

(например, H, Cl и т.д.) и свободные радикалы (OH, CH_3 и т.д.). Причем свободные радикалы в некоторых случаях могут быть очень стабильными. Присутствуют они, например, в ископаемом природном угле, черноземе почв, атмосферных аэрозолях. В настоящее время в научных исследованиях широко используются специально синтезированные стабильные радикалы: спиновые зонды и метки. Другим важным классом являются соединения переходных металлов (железа, меди, марганца и т.д.). Причем в этих соединениях могут присутствовать сразу несколько неспаренных электронов с суммарным спином S > 1/2. (В некоторых органических радикалах также может быть несколько неспаренных электронов с суммарным спином S > 1/2.) Имеются и другие интересные объекты, в структуре которых присутствуют неспаренные электроны.

1.4. Резонансное поглощение

Будем теперь рассматривать спин, находящийся во внешнем постоянном однородном магнитном поле. Взаимодействие магнитного момента с полем в соответствии с классическим выражением для энергии (1.5) должно описываться гамильтонианом

$$\mathscr{H} = -g_N\beta_N HI \qquad (1.24а)$$

для ядерных спинов и

$$\mathscr{H} = g\beta HS \qquad (1.24б)$$

для электронных спинов. Гамильтонианы вида (1.24) называются спин-гамильтонианами, так как в них участвуют только спиновые переменные. Взаимодействие спинов с магнитным полем вида (1.24) называется часто зеемановским взаимодействием спинов.

Введем систему координат. Пусть магнитное поле направлено вдоль оси Z этой системы. Тогда вместо (1.21) имеем

$$\mathscr{H} = -g_N\beta_N HI_z, \qquad (1.25а)$$

$$\mathscr{H} = g\beta HS_z. \qquad (1.25б)$$

Для определенности далее в этом разделе будем рассматривать электронные спины. Гамильтониан (1.25б) имеет два собственных значения (два уровня энергии) и две собственные волновые функции. В отсутствие магнитного поля имелось вырождение по

проекции спина. В магнитном поле, как можно увидеть из (1.25), это вырождение снимается: происходит расщепление уровней. Графически это можно изобразить следующим образом (рис. 2)

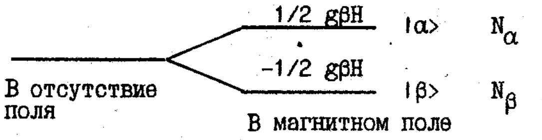


Рис. 2

Здесь используются общепринятые обозначения α и β для волновых функций спиновых состояний с проекциями спина 1/2 и -1/2 соответственно. Указаны энергии, которые соответствуют разным проекциям. Населенности уровней для макроскопического ансамбля спинов обозначены N_α и N_β.

При воздействии зависящего от времени возмущения между уровнями могут происходить переходы. Согласно квантовомеханической теории возмущений, вероятность перехода между состояниями a и b при воздействии зависящего от времени гармонического возмущения с гамильтонианом $\mathcal{V}(t) = 2\hat{F}\cos\omega t$ есть

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle a|\hat{F}|b\rangle|^2\,\delta(E_{ab}-\hbar\omega), \qquad (1.26)$$

где $E_{ab} = E_a - E_b$ есть разность энергий между двумя состояниями. Из (1.26) следует, что переход возможен только при выполнении условия $\hbar\omega = E_{ab}$. Такие переходы называются резонансными. Для рассматриваемой спиновой системы это условие выглядит как

$$\hbar\omega = g\beta H. \qquad (1.27)$$

Так как магнитный момент взаимодействует с магнитным полем, то зависящее от времени возмущение должно быть переменным магнитным полем. Мы будем обозначать везде создаваемое спектрометром переменное магнитное поле как H_1. Тогда

$$\hat{F} = g\beta SH_1 = g\beta(S_xH_x + S_yH_y + S_zH_z). \qquad (1.28)$$

Чтобы матричный элемент этого оператора между состояниями α и β был отличен от нуля, необходимо, чтобы H_I было перпендикулярно оси Z (так как $\langle\alpha|S_z|\beta\rangle=0$). Пусть для определенности H_I параллельно оси X. Так как $|\langle\alpha|S_x|\beta\rangle|^2 = \frac{1}{4}$, вероятность перехода (1.26) принимает вид

$$P_{\alpha\beta} = \frac{\pi}{2\hbar}g^2\beta^2H_1^2\,\delta(g\beta H - \hbar\omega). \qquad (1.29)$$

Так как вероятности перехода вверх и вниз одинаковы ($P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \equiv P$), то для поглощения необходимо, чтобы населенности двух спиновых состояний были различны. В условиях теплового равновесия это различие обеспечивается за счет больцмановского распределения по уровням с разной энергией (п. 1.5, 1.6).

Эффект резонансного поглощения системой электронных спинов называется электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). В англоязычной литературе имеет также хождение термин электронный спиновый резонанс. Эффект резонансного поглощения системой ядерных спинов называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР).

1.5. Макроскопическая намагниченость

При тепловом равновесии отношение населенностей определяется законом Больцмана

$$\frac{N_\alpha^0}{N_\beta^0} = e^{-\frac{g\beta H}{kT}} \simeq \left(1 - \frac{g\beta H}{kT}\right). \qquad (1.30)$$

(Верхний индекс здесь означает равновесные условия.) В (1.30) учтено, что обычно всегда выполняется условие $g\beta H \ll kT$. Тогда

$$N_\beta^0 - N_\alpha^0 = \frac{N}{2}\,\frac{g\beta H}{kT}, \qquad (1.31)$$

где введено суммарное число частиц $N = N_\alpha^0 + N_\beta^0$. Из-за ненулевой разности населенностей (1.31) возникает макроскопическая намагниченность вдоль оси Z

$$M_z = N_\alpha^0(-g\beta\tfrac{1}{2}) + N_\beta(-g\beta(-\tfrac{1}{2})) = N\frac{g^2\beta^2H}{4kT}. \qquad (1.32)$$

Отсюда $M = \chi H$, где введена магнитная восприимчивость спиновой системы $\chi = N\frac{g^2\beta^2}{4kT}$. Для произвольного спина S нетрудно показать

таким способом, что

$$\chi = N\frac{g^2\beta^2 S(S+1)}{3kT}. \qquad (1.33)$$

1.6. Кинетические уравнения для населенностей

В рассматриваемой двухуровневой системе, кроме переходов, вызванных переменным магнитным полем H_1, возможны также переходы, обусловленные взаимодействием спина со своим окружением в веществе, так как это взаимодействие из-за тепловых флуктуаций зависит от времени. Вероятности этих переходов вверх и вниз не равны друг другу (из-за наличия спонтанного испускания с верхнего уровня), что и приводит к установлению больцмановского равновесия в системе. Схематически эти переходы показаны на рис. 3.

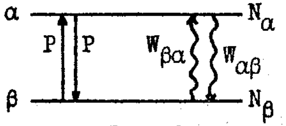


Рис. 3

В равновесии без внешнего воздействия (P = 0) количество частиц, совершающих переходы вверх и вниз, должно быть одинаковым, т.е. должно выполняться соотношение

$$N_\alpha^0 W_{\alpha\beta} = N_\beta^0 W_{\beta\alpha}. \qquad (1.34)$$

Поэтому

$$\frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} = \exp(-\frac{g\beta H}{kT}) \simeq 1 - \frac{g\beta H}{kT}. \qquad (1.35)$$

Кинетические уравнения для населенностей имеют вид

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = -N_\alpha(P + W_{\alpha\beta}) + N_\beta(P + W_{\beta\alpha}), \qquad (1.36)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha(P + W_{\alpha\beta}) - N_\beta(P + W_{\beta\alpha}).$$

Введем среднюю вероятность спонтанных переходов

$$W = \frac{1}{2}(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}). \qquad (1.37)$$

Тогда с учетом (1.35)

$$W_{\alpha\beta} = W(1 + \frac{g\beta H}{2kT}), \qquad W_{\beta\alpha} = W(1 - \frac{g\beta H}{2kT}). \qquad (1.38)$$

Теперь кинетические уравнения (1.36) можно переписать в виде

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = (N_\beta - N_\alpha)P + (N_\beta - N_\alpha)W - W\frac{g\beta H}{2kT}N,$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = -(N_\beta - N_\alpha)P - (N_\beta - N_\alpha)W + W\frac{g\beta H}{2kT}N. \qquad (1.39)$$

Вычтем здесь из второго уравнения первое. Обозначив также $N_\beta - N_\alpha = n$, $N_\beta^0 - N_\alpha^0 = n_0$ и приняв во внимание (1.31), получаем

$$\frac{dn}{dt} = -2nP - 2nW + 2Wn_0, \qquad (1.40)$$

или

$$\frac{dn}{dt} = -2nP - \frac{n - n_0}{T_1}, \qquad (1.41)$$

где введено время $T_1 = 1/2W$. Это время называется временем спин-решеточной релаксации. Оно определяет скорость установления теплового равновесия в спиновой системе за счет обмена энергией с окружающей средой (под решеткой в магнитном резонансе принято понимать среду, в которой находится спин, независимо от того, является ли эта среда твердой, жидкой или газообразной). При равновесии, когда $\frac{dn}{dt} = 0$, из (1.41) получаем

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1}. \qquad (1.42)$$

При большой напряженности H_1 переменного поля, вызывающего переходы между уровнями, когда $PT_1 \gg 1$ (накачка уровней), разность населенностей n стремится к нулю. Так как измеряемый сигнал резонансного поглощения пропорционален произведению Pn, то сигнал при больших P выходит на предельное значение. Это явление называется насыщением магнитного резонанса. Оно означает, что при больших мощностях накачки уровней спиновая система не успевает отдавать получаемую энергию в решетку. Чтобы избежать насыщения, необходимо работать при малых H_1.

2. ЭПР В ЖИДКОСТИ

2.1. Сверхтонкие взаимодействия

Обычно в состав соединений с неспаренными электронами входят также атомы, содержащие магнитные ядра (ядра с ненулевым магнитным моментом). Между электронным и ядерным спинами существует взаимодействие. Оно называется сверхтонким (СТВ). Классическое выражение для энергии взаимодействия двух магнитных диполей дается формулой (1.9). Гамильтониан этого взаимодействия в квантовой механике получается путем замены магнитных моментов соответствующими спиновыми операторами. Для взаимодействия электронного и ядерного спинов с использованием (1.22) имеем

$$\mathcal{H}_D = -g\beta g_N\beta_N \left\langle\left\{ \frac{\mathbf{S}\,\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\,\mathbf{r})(\mathbf{I}\,\mathbf{r})}{r^5}\right\}\right\rangle. \qquad (2.1)$$

Угловые скобки означают усреднение радиус-вектора $\mathbf{r}$, соединяющего электронный и ядерный спины, по волновой функции электрона. Такое взаимодействие между электронным и ядерным спинами называется диполь-дипольным СТВ. Величина этого взаимодействия зависит от относительной ориентации двух частиц в пространстве. Поэтому оно называется также анизотропным СТВ.

Анизотропное СТВ важно только для частиц в твердых телах. В жидкости из-за быстрого вращения молекул оно усредняется до нуля. Поэтому в данном разделе мы его рассматривать не будем.

Известен также еще один тип взаимодействия между электронным и ядерным спинами, который называется контактным взаимодействием Ферми. Это взаимодействие описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N\beta_N\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)\, \mathbf{S}\mathbf{I} \qquad (2.2а)$$

или, после усреднения по пространственным переменным, спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H}_F = a\mathbf{S}\mathbf{I}, \qquad (2.2б)$$

где вводится константа

$$a = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N\beta_N |\phi(\mathbf{r}_N)|^2. \qquad (2.3)$$

Здесь $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_N$ – радиус-векторы электрона и ядра, $\phi(\mathbf{r}_N)$ – соответственно, значение волновой функции электрона в точке

нахождения ядра. Это взаимодействие было введено Ферми для объяснения сверхтонкой структуры атомных спектров. Оно может быть получено из релятивистского уравнения Дирака.

Представить причину появления контактного взаимодействия можно следующим образом. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия электронного и ядерного спинов (2.1) справедлив только для достаточно больших расстояний между двумя частицами, превышающих их собственные размеры. Если радиус ядра обозначить как a_N, то при $r \sim a_N$ ядро уже нельзя рассматривать как точечный диполь, и (2.1) уже не имеет места. Примем условно, что магнитный момент ядра обусловлен круговым витком с током с радиусом a_N. Магнитное поле в центре такого витка есть $2\mu_N/a_N^3$. Тогда интересно отметить, что гамильтониан (2.2) можно представить как произведение этого магнитного поля на величину $\frac{4}{3}\pi a_N^3|\phi(0)|^2\mu_e$. Последняя же есть "часть" магнитного момента электрона, постоянно находящаяся в "объеме" ядра, т.е. здесь мы имеем магнитное взаимодействие двух частиц при малых расстояниях между ними – при их "контакте". Разумеется, совпадение коэффициентов в точной теории и в такой простой модели является случайным.

Важным свойством контактного взаимодействия является его пространственная изотропия. Часто оно так и называется – изотропное СТВ. Оно не усредняется поэтому при вращении молекулы и играет основную роль в спектрах ЭПР радикалов в жидкости. Величина a называется константой изотропного СТВ.

Очевидно, что константа a в (2.3) отлична от нуля только для s-электронов. Поэтому наличие контактного взаимодействия означает примесь s-состояния в волновой функции неспаренного электрона. Для атома водорода $\phi = (\pi a_0^3)^{-1/2}\exp(-r/a_0)$, где $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529$ Å (боровский радиус). В ЭПР константы СТВ измеряются обычно в единицах поля. Из (2.3) тогда получаем, что в атоме водорода $a/g\beta = 508$ гс. Для СТВ с протонами это наибольшая возможная константа СТВ.

2.2. Уровни энергии радикала с одним ядром. Спектр ЭПР

Пусть имеется радикал, содержащий неспаренный электрон, который взаимодействует с одним магнитным ядром. Простым примером является атом водорода. Отметим, что в силу сферической симметрии волновой функции анизотропное СТВ в атоме водорода отсут-

ствует, и СТВ с протоном по этой причине проявляет себя одинаково в жидкости и твердом теле. Гамильтониан для такого радикала, находящегося в магнитном поле H, есть комбинация зеемановских (1.25) и контактного (2.2) членов

$$\mathscr{H} = g\beta HS_z + aSI - g_N\beta_N HI_z. \qquad (2.4)$$

Полный базис волновых функций этой системы

$$|\alpha\alpha_N\rangle, \qquad |\alpha\beta_N\rangle, \qquad |\beta\alpha_N\rangle, \qquad |\beta\beta_N\rangle. \qquad (2.5)$$

Для гамильтониана (2.4) нетрудно получить точное решение. Его мы рассмотрим потом. Сейчас, имея в виду последующие приложения к более сложным случаям наличия нескольких ядер или произвольного ядерного спина, будем использовать теорию возмущений. Применимость последней обусловлена тем, что в ЭПР обычно используются такие напряженности магнитного поля H, при которых $g\beta H \gg a$. Также всегда справедливо условие $g\beta \gg g_N\beta_N$. За невозмущенный гамильтониан поэтому возьмем первый член в правой части (2.4), влияние двух других будем учитывать по теории возмущений.

Точное решение для первого члена, как уже отмечалось, есть $\pm g\beta H\,\frac{1}{2}$. Матричные элементы оператора возмущения легко получить, используя равенство (1.18), которое в наших обозначениях выглядит как

$$SI = S_zI_z + \tfrac{1}{2}(S_+I_- + S_-I_+). \qquad (2.6)$$

Гамильтониан (2.4) можно упростить, убрав члены, которые не дают вклада в первом порядке теории возмущений:

$$\mathscr{H} = g\beta HS_z + aS_zI_z - g_N\beta_N HI_z. \qquad (2.7)$$

Для невозмущенного гамильтониана имеется вырождение по ядерному спину. При этом для оператора возмущения функции (2.5) оказываются правильными волновыми функциями.

Уровни энергии для гамильтониана (2.7) показаны на рис. 4. Здесь приводятся последовательно расщепления, вызванные разными членами в этом гамильтониане.

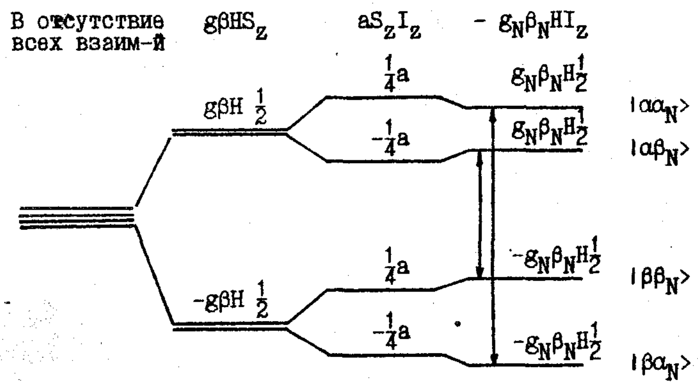


Рис. 4

Рассмотрим переходы между уровнями, которые могли бы возникать при воздействии переменного осциллирующего поля. Всего между четырьмя уровнями могут существовать шесть резонансных переходов. Для ЭПР представляют интерес переходы типа $\alpha \longleftrightarrow \beta$. Переходы типа $\alpha_N \longleftrightarrow \beta_N$ лежат в диапазоне частот ЯМР и требуют специальных методов для своей регистрации. Также легко видеть, что, как и для рассмотренного выше случая зеемановского взаимодействия электронного спина с магнитным полем (п. 1.4), переменное поле должно быть перпендикулярно постоянному полю H. Пусть переменное поле H_1 направлено вдоль оси X. Оператор возмущения (ср. с п. I.4) имеет вид

$$\mathscr{V} = H_1\cos\omega t(g\beta S_x - g_N\beta_N I_x). \qquad (2.8)$$

Для переходов в ЭПР второе слагаемое в (2.8) несущественно, так как его матричные элементы для этих переходов равны нулю. Для первого же члена в (2.8) отличны от нуля только матричные элементы для переходов, которые происходят без изменения проекции ядерного спина. Таких переходов два, они показаны на рис. 4. Их энергии $\hbar\omega = g\beta H \pm 1/2a$. Заметим, что ядерное зеемановское взаимодействие на частоты переходов влияния не оказывает.

Обычно спектры ЭПР снимаются при фиксированной частоте спектрометра, при этом разворачивается магнитное поле H (так значительно проще технически). Тогда резонанс происходит при двух значениях поля

$$H = \frac{\hbar\omega \pm 1/2a}{g\beta}. \qquad (2.9)$$

Таким образом, из спектра ЭПР можно определить константу СТВ a. Так как эта константа непосредственно связана с распределением электронной плотности (2.3), такая информация оказывается весьма существенной для определения структуры радикала. Подробнее речь об этом пойдет в разд. 3.

2.3. Случай нескольких ядер

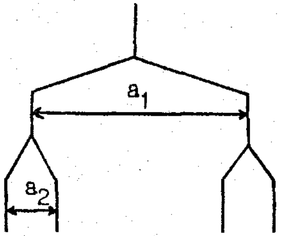
Вместо (2.7) в этом случае можно написать

$$\varkappa = g\beta H S_z + \sum_i a_i S_z I_{zi}. \qquad (2.10)$$

Ядерное взаимодействие здесь не учитывается, так как оно не влияет на положение линий (п 2.2). Представим (2.10) в виде

$$\varkappa = g\beta \left(H + \sum_i \frac{a_i}{g\beta} I_{zi} \right) S_z. \qquad (2.11)$$

Такая запись имеет простой физический смысл: кроме внешнего магнитного поля на электрон действует поле ядра, равное $\frac{a_i}{g\beta} m_{zi}$, где m_{zi} – проекция спина i-го ядра на ось Z ($\pm$ 1/2 для протона). Это поле сдвигает резонансное поле электрона. Причем все ядра действуют независимо друг от друга. На этом основан графический метод построения спектров (рис. 5).



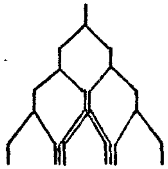
Нет ядер

Одно ядро с константой a_1

Второе ядро с константой a_2

Рис. 5

Если все a_i одинаковы, то такие ядра называются эквивалентными. Примером может служить метильный радикал CH_3, в котором протоны расположены в вершинах правильного треугольника с центром на атоме углерода. Неспаренный электрон находится на p-орбите атома C. Константы оказываются одинаковыми из-за симметрии. Спектр ЭПР для CH_3 выглядит следующим образом (рис. 6).



1

1 1

1 2 1 Треугольник

1 3 3 1 Паскаля

Рис. 6

Интенсивность линии определяется соответствующим коэффициентом в показанном справа треугольнике Паскаля (правила его построения очевидны). При большем числе эквивалентных ядер (например, в анион-радикале бензола $C_6H_6^-$) этот треугольник необходимо продолжить последовательным добавлением строчек внизу. Элементы этого треугольника определяются коэффициентами биномиального разложения

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}, \qquad (2.12)$$

где n – число эквивалентных протонов, k – номер линии (меняется от нуля до n). Всего в спектре присутствует n + 1 линия.

Для ядер со спином, большим чем 1/2, спектр выглядит иначе. Например, взаимодействие с одним ядром дейтерия (I=1) приводит к трем линиям одинаковой интенсивности.

2.4. Точное решение спин-гамильтониана для радикала с одним ядром (формулы Брейта-Раби)

Матрица для нахождения собственных значений гамильтониана (2.4) в базисе волновых функций (2.5) имеет вид

$$\begin{array}{c|cccc} & \alpha\alpha_N & \alpha\beta_N & \beta\alpha_N & \beta\beta_N \\ \hline \alpha\alpha_N & \frac{1}{2}(g\beta H - g_N\beta H) + \frac{a}{4} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha\beta_N & 0 & \frac{1}{2}(g\beta H + g_N\beta_N H) - \frac{a}{4} & \frac{a}{2} & 0 \\ \beta\alpha_N & 0 & \frac{a}{2} & -\frac{1}{2}(g\beta H + g_N\beta_N H) - \frac{a}{4} & 0 \\ \beta\beta_N & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}(g\beta H - g_N\beta_N H) + \frac{a}{4} \end{array} \qquad (2.13)$$

Из этой матрицы видно, что смешиваются только состояния, описывающиеся волновыми функциями $|\alpha\beta_N\rangle$ и $|\beta\alpha_N\rangle$. Для $|\alpha\alpha_N\rangle$ и $|\beta\beta_N\rangle$ из

(2.13) сразу получаем

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{a}{4} - \frac{1}{2}g_N\beta_N H, \qquad (2.14а)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{a}{4} + \frac{1}{2}g_N\beta_N H.$$

Из секулярного уравнения для оставшихся двух волновых функций получаем

$$E_2 = -\frac{a}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + (g\beta + g_N\beta_N)^2H^2}, \qquad (2.14б)$$

$$E_3 = -\frac{a}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + (g\beta + g_N\beta_N)^2H^2}.$$

Формулы (2.14) называются формулами Брейта-Раби.

При H=0 из (2.14) имеем (расщепление в нулевом поле)

$$E_1 = E_4 = E_2 = \frac{a}{4}, \qquad E_3 = -\frac{3}{4}a. \qquad (2.15)$$

Можно этот ответ получить сразу. Введем оператор суммарного спина электрона и ядра $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$. При H = 0 гамильтониан (2.4) можно представить в виде

$$\mathcal{H} = a\,\mathbf{SI} = \frac{1}{2}a(\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2). \qquad (2.16)$$

В атоме водорода F = 1 или 0. Из (2.16) тогда получаем

$$E_{F=1} = \frac{1}{4}a, \qquad E_{F=0} = -\frac{3}{4}a, \qquad (2.17)$$

что совпадает с (2..5).

3. КОНТАКТНОЕ СТВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

3.1. Спиновая плотность

В п. 2.2 мы рассматривали в качестве примера метильный радикал CH_3, в котором неспаренный электрон находится на р-орбитали атома углерода. При этом считалось, что этот электрон имеет контактное взаимодействие с тремя протонами радикала. Однако электронная структура CH_3, на первый взгляд, противоречит такому предположению. Действительно, согласно (2.3) константа взаимодействия пропорциональна величине электронной плотности на данном ядре. Ядра же водорода лежат в узловой плоскости волновой функции р-электрона, и поэтому константа должна быть равна нулю.

Эксперимент тем не менее показывает, что контактное взаимодействие в метильном радикале действительно существует. Причем его константа отрицательна, a_H = -23,0 гс (из спектра ЭПР в жидкости знак константы получить нельзя, он определяется путем изучения ЯМР-переходов). Разумеется, эта величина мала по сравнению с a_H для атома водорода (508 гс (п. 2.I)). Однако этот результат требует объяснения, тем более что согласно (2.3), $a_H \geq 0$.

Все дело здесь в том, что в радикале имеется не только неспаренный р-электрон, но и другие электроны (спаренные). Как мы увидим, взаимодействие этих электронов с р-электроном приводит к их частичному распариванию. Нескомпенсированный спин этих электронов и будет приводить к появлению СТВ.

Для одного электрона контактное взаимодействие электрона с ядром определяется спин-гамильтонианом (2.2б) с константой а, пропорциональной плотности вероятности электрона на ядре $|\psi(r_N)|^2$. Для нескольких электронов спин-гамильтониан также можно представить в виде, аналогичном выражению (2.2б), если в последнем вместо плотности вероятности $|\psi(r_N)|^2$ использовать спиновую плотность. Она определяется для частиц, имеющих определенное значение проекции суммарного спина всех электронов M_S на некоторую ось Z:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{M_S}\int\psi^*\sum_k S_{zk}\delta(\mathbf{r}_k-\mathbf{r})\psi d\mathbf{r}_k. \qquad (3.1а)$$

Интеграл от спиновой плотности (3.1а) по всему пространству равен единице. В другой форме ее можно представить как разность

$$\rho(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r},\alpha) - P(\mathbf{r},\beta), \qquad (3.1б)$$

где $P(\mathbf{r},\alpha)$ и $P(\mathbf{r},\beta)$ – полные плотности вероятности для электронов со спинами α и β соответственно в точке $\mathbf{r}$ (M_S здесь считается равным 1/2).

Если электрон в молекуле всего один, спиновая плотность совпадает с его плотностью вероятности. Разумеется, она везде неотрицательна. Если электронов в системе несколько, то эффекты корреляции в движении разных электронов приводят к тому, что спиновая плотность не совпадает с плотностью вероятности, определяемой орбиталью неспаренного электрона. В частности, спиновая плотность может в некоторых областях пространства оказаться отрицательной. Подробно речь об этом пойдет в п. 3.2.

Используется также несколько иное определение. В отличие от (3.1) говорят не о спиновой плотности в данной точке пространства, а о спиновой плотности на данном атоме. Такое определение можно ввести, если молекулярные орбитали рассматривать как комбинацию атомных. Тогда спиновая плотность будет безразмерной и определяться коэффициентами, с которыми атомные орбитали входят в молекулярные:

$$\rho_i = C_{io}^2 + \sum_k \{(C_{ik}^{\alpha})^2 - (C_{ik}^{\beta})^2\}, \qquad (3.2)$$

где i обозначает номер атома (ядра), k – номер молекулярной орбитали, занятой электроном со спином либо вверх (индекс α у коэффициентов), либо вниз (индекс β). Индекс o относится к орбитали неспаренного электрона. По-прежнему считается, что проекция суммарного спина имеет определенное значение, равное 1/2. В дальнейшем мы будем везде подразумевать это второе определение.

Константа контактного СТВ пропорциональна спиновой плотности:

$$a_i/g\,\beta = 508\,\rho_i \text{ (гс)}. \qquad (3.3)$$

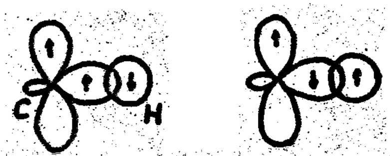
Величина коэффициента пропорциональности в (3.3) соответствует константе СТВ в атоме водорода, для которого спиновая плотность равна единице.

3.2. С–Н-фрагмент

Вернемся к метильному радикалу. Атом углерода в нем находится в sp^2-гибридном состоянии. Неспаренный электрон занимает

свободную р-орбиталь, а атомы водорода симметрично расположены в вершинах правильного треугольника, лежащего в узловой плоскости этой орбитали. Для наших целей достаточно рассмотреть один С–Н-фрагмент. Такой фрагмент можно также выделить для целого ряда других радикалов, таких как этильный, ион-радикалы полиенов и ароматических соединений и др. Рассматривать С–Н-фрагмент будем двумя способами: методом валентных связей и методом молекулярных орбиталей.

В методе валентных связей волновая функция конструируется исходя из набора различных структур, соответствующих связыванию двух рассматриваемых в молекуле атомов. В данном случае можно предложить две возможные структуры (спин р-электрона на углероде направлен вверх (п. 3.I)).



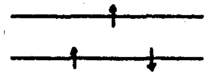
Волновая функция молекулы есть сумма двух детерминантов Слэтера, соответствующих каждой из этих структур и взятых с соответствующими весами. Последние определяются путем минимизации среднего значения гамильтониана (вариационный принцип квантовой механики).

Показанные структуры неравноценны с точки зрения обменного взаимодействия между р-электроном и соседним электроном на sp^2-орбитали атома углерода. По правилу Гунда, наименьшей энергией системы из двух электронов должна обладать структура с параллельными спинами. (Справедливость этого правила очевидна из того, что для параллельных спинов спиновая функция симметрична, поэтому пространственная антисимметрична и обращается по этой причине в нуль, если координаты обоих электронов совпадают. Это приводит к уменьшению электростатического взаимодействия между ними.) Отсюда следует, что энергия левой структуры ниже. Поэтому она входит в электронную структуру фрагмента с большим весом. Отсюда и возникает спиновая плотность на протоне (отрицательная!).

Таким образом, метод валентных связей позволяет дать нагля-

дное объяснение распариванию электронов σ-связи в С-Н-фрагменте и появлению отрицательной спиновой плотности. Однако количественный расчет по описанной схеме приводит к завышенной примерно в два раза величине спиновой плотности на атоме водорода. Это означает, что используемые в методе волновые функции недостаточно хорошо приближают реальную волновую функцию системы.

Рассмотрим теперь С-Н-фрагмент в рамках метода МО (молекулярных орбиталей). В этом методе принимается, что электроны находятся на самосогласованных орбиталях, делокализованных по всей молекуле. Из имеющихся в наличии атомных орбиталей получаются три типа молекулярных (рис. 7).



ψ_0

$\sigma' \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(s - h)$

π

$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + h)$

Рис. 7

где s - sp^2-орбиталь углерода в С-Н-фрагменте, h - орбиталь атома водорода, π - p-орбиталь атома углерода. Расположение электронов на уровнях соответствует основному состоянию (конфигурации). Волновая функция этого состояния (ψ_0) дается соответствующим детерминантом Слэтера.

Межэлектронное взаимодействие π-электрона с σ-электронами может быть разным для электронов с разными спиновыми волновыми функциями. Влияние этого взаимодействия можно учесть в рамках теории возмущений. Последняя использует набор возбужденных конфигураций, ближайшие из которых можно получить переносом одного из электронов на показанной схеме на соседний уровень. Из теории возмущений следует, что волновая функция системы есть

$$\psi = \psi_0 + \sum_i \frac{V_{i0}}{E_0 - E_i}\psi_i, \qquad (3.4)$$

где ψ_i есть волновые функции возбужденных конфигураций, E_i - энергии возбужденных конфигураций, V_{i0} - матричные элементы оператора межэлектронного электростатического взаимодействия между основным и возбужденным состояниями.

Многие из возможных возбужденных конфигураций можно отбросить, так как этот матричный элемент для них равен нулю. Это имеет место, во-первых, если возбужденная конфигурация имеет другую проекцию полного спина, не равную 1/2. Действительно, оператор спина в межэлектронное взаимодействие не входит. Во-вторых, матричный элемент равен нулю, если гамильтониан обладает некоторыми свойствами симметрии и при этом не совпадает симметрия основного и возбужденных состояний. В данном случае π- и σ-орбитали отличаются свойствами симметрии относительно отражения в плоскости, являющейся узловой для p-электрона. Поэтому получаем, что матричный элемент отличен от нуля только для следующих трех возможных возбужденных конфигураций (рис. 8).

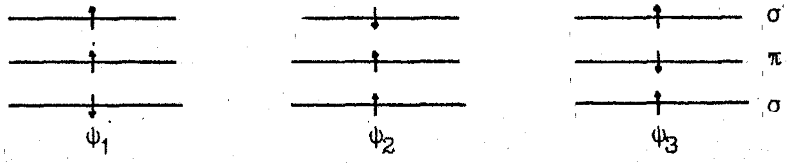


Рис. 8

(Заметим еще раз, что на самом деле волновые функции ψ_1, ψ_2 и ψ_3 даются детерминантами Слэтера.) Из рис. 8 видно, что ψ_1 и ψ_2 не приводят к появлению спиновой плотности на ядре водорода, так как на h-орбитали два электрона остаются спаренными. Для конфигурации же ψ_3 эти электроны распариваются. Учет этой конфигурации при суммировании (3.4) приводит к появлению спиновой плотности на атоме водорода. Знак этой спиновой плотности без количественных расчетов не столь очевиден, как в предыдущем случае. Однако в конечном итоге причина появления отрицательного знака здесь такая же: из-за обменного взаимодействия между π- и s-электронами к основной конфигурации примешивается ψ_3 таким образом, чтобы повысить долю состояний с параллельными для этих электронов спинами.

Расчеты по описанной схеме приводят к неплохому согласию с экспериментом. Они дают величину спиновой плотности $\rho_H \simeq -0{,}05$. Из (3.3) тогда следует, что константа $a_H \simeq -25$ Э.

3.3. Соотношение Мак-Коннела

Ароматические и другие соединения с сопряженными π-связями могут образовывать радикалы, содержащие неспаренный электрон в π-системе. Примером является отрицательный (или положительный) ион бензола, перинафтенил, полиацетилен и др. В этих радикалах спиновая плотность распределена по углеродной π-системе. Пусть ρ_c - спиновая плотность на некотором атоме углерода. Из изложенного выше тогда следует, что спиновая плотность на связанном с ним атоме водорода есть величина порядка $-0{,}05\rho_c^{\pi}$. Отсюда можно заключить, что величина константы СТВ пропорциональна ρ_c^{π}:

$$a_H = Q\,\rho_c^{\pi}, \qquad (3.5)$$

где Q есть константа пропорциональности. Это соотношение называется соотношением Мак-Коннела. Оно хорошо подтверждается на опыте. Величина Q меняется в небольших пределах в зависимости от типа соединения. Для нейтральных ароматических радикалов она близка к -22,5 гс.

3.4. Расчет спиновых плотностей с помощью метода Хюккеля

Величины ρ_c^{π} для полициклических углеводородов можно оценить с помощью метода Хюккеля. В этом методе волновая функция ищется в виде суммы участвующих в сопряжении атомных p-орбиталей атомов углерода

$$\psi = \sum_{i=1}^{N} C_i\varphi_i, \qquad (3.6)$$

где i - номер атома углерода, φ_i - p-орбиталь этого атома. На коэффициенты C_i накладывается условие нормированности функции ψ. Так как интегралы перекрывания между разными φ_i обычно считаются равными нулю, из этого условия следует, что

$$\sum_{i=1}^{N} C_i^2 = 1. \qquad (3.7)$$

Из вариационного принципа квантовой механики следует, что для нахождения уровней энергии надо решить уравнение

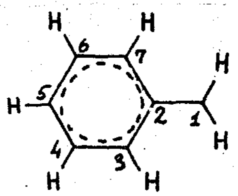
$$\det\|\varkappa_{ij} - E\delta_{ij}\| = 0, \qquad (3.8)$$

где $\varkappa_{ij}$ - матричный элемент гамильтониана системы между волновыми функциями φ_i и φ_j, $\varkappa_{ij} = \int\varphi_i^*\varkappa\varphi_j dq$. После того как найдены уровни энергии, для каждого из них определяется собственная функция путем решения системы уравнений

$$\|\varkappa_{ij} - E\delta_{ij}\|\,\|C_j\| = 0. \qquad (3.9)$$

В простом методе Хюккеля принимается, что в базисе атомных орбиталей диагональные матричные элементы $\varkappa_{ii}$ равны для всех атомов углерода одной и той же величине, обозначаемой α, а недиагональные элементы $\varkappa_{ij}$ равны константе β в том случае, если i и j относятся к соседним атомам. Во всех остальных случаях $\varkappa_{ij}$ = 0. Величина α называется кулоновским интегралом, она примерно соответствует потенциалу ионизации. Величина β называется резонансным интегралом и соответствует примерно энергии связи между атомами.

Рассмотрим в качестве примера бензильный радикал:



Для удобства вычислений вводим безразмерный параметр $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$. Тогда детерминант Хюккеля

$$\begin{array}{c|ccccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\
1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
3 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
4 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\
5 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\
7 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
\end{array} = 0. \qquad (3.10)$$

Вводится понятие альтернантных углеводородов. По определе-

нию, это углеводороды, атомы углерода которых мож..о пометить таким образом, чтобы по соседству не оказалось помече ых или непомеченных атомов (alternation по-англи..ски означает чередование). Если число атомов нечетное, помечаются те атомы, которых больше. Для альтернантных систем доказывается теорема парности, согласно которой уровни энергии симметрично расположены парами относительно среднего значения, равного α. Для нечетных альтернантных углеводородов из этой теоремы следует, что неспаренный электрон находится на уровне с энергией E = α (или x = 0). Для этого уровня система (3.9) для нахождения собственных векторов матрицы Хюккеля решается очень просто. В частг..сти, коэффициенты при непомеченных атомах, как легко видеть, оказываются равными нулю. Учитывая также условие нормировки (3.7), из этой системы получаем, что волновая функция неспаренного электрона в бензильном радикале имеет вид

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{7}}(2\varphi \quad \varphi_3 + \varphi \quad \varphi_7 \qquad (3.11)$$

Спиновые плотности - квадраты коэффициентов при соответствующих атомных орбиталях. Отметим здесь, что для более точног расчета необходимо учитывать также эффекты корреляции в движении электронов по разным орбиталям углеродной π-системы, как это делалось выше для C–H-фрагмента. Такой учет приводит, в частности, к появлению небольших отрицательных спиновых плотностей на непомеченных атомах углерода.

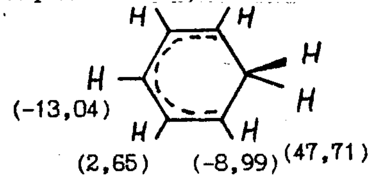
3.5. α- и β-протоны

Рассмотрим этильный радикал $\dot{C}H_2CH_3$. Здесь имеется два протона, связанных с атомом углерода, на котором находится неспаренный электрон и три протона, присоединенных к соседнему атому. В первом случае протоны называются α-протонами, во втором β-протонами. Выше мы рассматривали СТВ с α-протонами. Оказывается, что ко..станта СТВ с β-протонами также довольно велика (и положительна). В этильном радикале a_α=-22,4 гс; a_β=26,9 гс. Механизм передачи спиновой плотности на ядро здесь другой, нежели α-протоном. Он осуществляется посредством сверхсопряжения. Сверхсопряжение будем рассматривать на более простом примере циклогексадиенильного радикала.

В случае, если в радикале имеется еще один, более удаленный, атом углерода, могут быть γ-протоны. Величина СТВ с последними довольно мала (порядка и менее 1 гс) и обычно в спектрах ЭПР не разрешается.

3.6. Сверхсопряжение: циклогексадиенильный радикал

Циклогексадиенильный радикал образуется при присоединении атома водорода к молекуле бензола:



В скобках указаны константы СТВ в гауссах. Два правых атома водорода лежат симметрично на линии, перпендикулярной плоскости кольца. Их ядра являются β-протонами. Из их атомных орбиталей h_1 и h_2 можно образова ь две молекулярные следующим образом:

$$\frac{\cdot}{\sqrt{2}}(h \quad h_2) \qquad \varkappa_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 \qquad (3.12$$

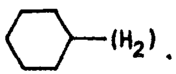
Первая из них симметрична относительно отражения в плоскости кольца, вторая антисимметрична. Из атомных орбиталей атома углерода в кольце можно образовать орбитали с такими же свойствами симметрии (это будут соответственно sp^2-гибрид..я орбиталь и p-орбиталь в ..сходной молекуле бензола):

псевдо-σ-связь псевдо-π-связь

Данные орбитали формируют связи, которые называются псевдо π-связью и г евдо-σ-связью. Видно, что $\varkappa_2$ включается в систему π-сопряжения электронов в кольце. Сопряжение с псевдо-π-связью называется верхсопряжением. Как мы сейчас увидим, сверхсопряже-

ние приводит к перераспределению электронной плотности, и в результате на β-протонах возникает значительная спиновая плотность (причем положительная).

Для количественных оценок можно принять, что два атома водорода формируют один псевдоатом (H_2):



Будем рассматривать полученный альтернантный углеводород в рамках метода Хюккеля. Для (H_2) положим, что $\alpha_{(H_2)} \simeq \alpha$, $\beta_{C-(H_2)} \simeq k\beta_{C-C}$. Матрица Хюккеля для полученной π-системы лишь немногим отличается от рассмотренного выше случая бензильного радикала. Проделав аналогичные выкладки, получаем

$$\phi = \left[1 + \frac{3k^2}{4}\right]^{-1/2} \cdot \left\{\varphi_1 + \frac{k}{2}(-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_7)\right\}. \qquad (3.13)$$

Отсюда спиновая плотность на β-протонах

$$\rho_\beta = \frac{1}{2}\,\frac{4}{4 + 3k^2} \qquad (3.14)$$

(множитель 1/2 появляется из-за того, что спиновая плотность делится между двумя атомами псевдоатома H_2). Используя теперь (3.3), получаем

$$a_\beta = \frac{2}{4 + 3k^2}\; 508 \text{ э}. \qquad (3.15)$$

В то же время для α-протонов из соотношения Мак-Коннела имеем

$$a_3 = a_5 = a_7 = Q\cdot\frac{k^2}{4 + 3k^2}, \quad a_4 = a_6 = 0. \qquad (3.16)$$

Оказывается, что выбором к = 2,35 можно добиться приблизительного согласия с экспериментом для всех констант. При этом получается a_β = 47,7 гс, $a_3 = a_5 = a_7$ = -6,1 гс. Некоторое несоответствие с измеренными константами для α-протонов кольца связано с неучетом корреляции в движении электронов по разным орбиталям. В частности, по этой причине константы a_4 и a_6 равны нулю.

4. ЯМР В ЖИДКОСТИ

4.1. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие

Для свободного ядра в магнитном поле, направленном вдоль оси Z, гамильтониан записывается в виде (1.25а)

$$\mathcal{H} = -g_N\beta_N H I_Z.$$

Эксперимент показывает, что для ядра в молекуле этот гамильтониан необходимо изменить следующим образом:

$$\mathcal{H} = -g_N\beta_N(1-\sigma)HI_Z, \qquad (4.1)$$

где введена безразмерная величина σ, которая называется константой экранирования. В разд. 5 будет показано, что она появляется из-за экранирования ядра электронными токами в молекуле. Измеряется σ в миллионных долях (м.д.). Соответствующее обозначение в англоязычной литературе ppm (parts per million). Экранирование ядра приводит к сдвигу резонанса по сравнению со свободным ядром. Этот сдвиг называется химическим сдвигом (сокращенно химсдвиг).

Очень важно для приложений метода ЯМР то, что химсдвиг может быть разным для ядер, находящихся в разном электронном окружении. Например, в ацетальдегиде H_3C-CHO три протона метильной и протон карбонильной групп имеют разный химсдвиг и поэтому дают сигнал ЯМР в разных магнитных полях. Величина химсдвига является важным спектроскопическим параметром, так как она позволяет идентифицировать ядра.

Приведем теперь в качестве примера спектр ЯМР на протонах для ацетальдегида (рис. 9).

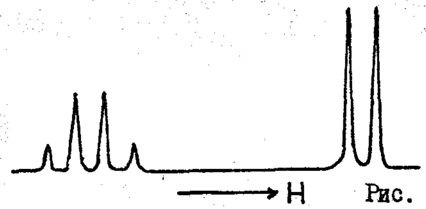


Рис. 9

В спектре присутствуют две группы линий. Сдвиг между ними обусловлен указанной выше разной величиной химсдвига для CH_3 и CHO фрагментов. Внутри каждой группы наблюдается также расщепление линии на дублет и квартет линий. Чтобы его объяснить, приходится

постулировать спин-спиновое взаимодействие между ядерными спинами, гамильтониан которого для двух спинов I_1 и I_2 определяется скалярным произведением

$$\mathcal{H} = JI_1I_2, \qquad (4.2)$$

где J - константа спин-спинового взаимодействия. Принято величину J выражать в герцах. Спин-спиновое взаимодействие вида (4.2) происходит с участием электронной оболочки молекулы, его природа подробно будет обсуждаться в разд. 6.

Гамильтониан в ЯМР принято записывать в частотных единицах. Введем частоту $\nu_0 = \frac{g_N\beta_N H}{2\pi\hbar}$. Для CH_3CHO гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma_A)(I_{z1} + I_{z2} + I_{z3}) - \nu_0(1-\sigma_B)I_{z4} + J(I_1 + I_2 + I_3)\, I_4, \qquad (4.3)$$

где σ_A и σ_B обозначают константы экранирования для ядер метильной и карбонильной групп соответственно, а нумерация ядер очевидна. Отметим, что мы не включили сюда члены, соответствующие спин-спиновому взаимодействию между метильными протонами типа JI_1I_2. В п.4.3 будет показано, что такое взаимодействие для эквивалентных ядер к расщеплениям в спектре не приводит

Для ЯМР в жидкости достаточно ограничиться учетом экранирования и спин-спинового взаимодействия. Остальные взаимодействия не столь существенны. Например, магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ядерными спинами усредняется при быстром вращении молекулы до нуля. В твердых телах оно является основным источником уширения линий, так как по величине на несколько порядков больше спин-спинового взаимодействия (п. 7.1). Поэтому ЯМР в жидкости называется также ЯМР узких линий или высокого разрешения.

Нахождение решения гамильтониана (4.3) зависит от относительной величины разности химсдвигов $\nu_0(\sigma_A - \sigma_B)$ и константы J. В ЯМР принята следующая классификация. Если $J \ll \nu_0|\sigma_A - \sigma_B|$, то система ядер обозначается как A_nX_m, где n и m - число ядер с константой экранирования σ_A и σ_B соответственно. Если имеет место обратное неравенство, то это система типа A_nB_m. Например, CH_3CHO типа A_3X, HF типа AX, CH_2Cl-CH_2Br типа A_2B_2 (по протонам). В последнем случае электронное окружение двух пар атомов водорода различается несильно, так как химические

свойства брома и хлора близки, это и приводит к небольшой разнице в химсдвигах.

Такая система обозначений связана с тем, что буквы A и X расположены далеко друг от друга в латинском алфавите (сигналы ЯМР тоже далеко), а буквы A и B - рядом (сигналы рядом).

Теперь рассмотрим решение гамильтониана для обоих типов систем.

4.2. Система A_nX_m

Сначала будем рассматривать систему AX в пределе полного отсутствия спин-спинового взаимодействия. Гамильтониан

$$\mathcal{H}_0 = -\nu_0(1-\sigma_A)I_z^A - \nu_0(1 - \sigma_B)I_z^B \qquad (4.4)$$

решается сразу. Полученные уровни и волновые функции показаны на рис. 10.

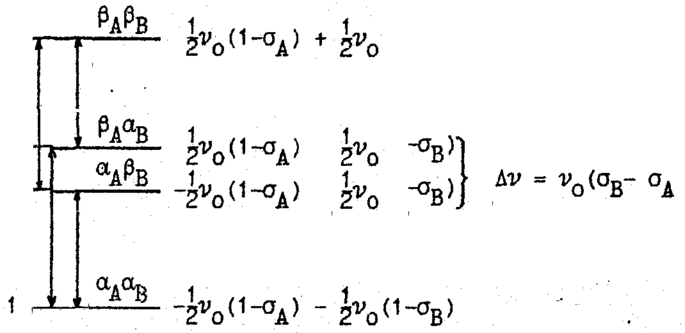


Рис. 10

Правила отбора для разрешенных переходов между уровнями обычно (п. 1.4) определяются условием неравенства нулю матричного элемента оператора $I_x^A + I_x^B$ (это эквивалентно неравенству нулю матричного элемента операторов $I_\pm^A + I_\pm^B$). В данной системе это означает, что возможны 4 перехода, показанные на рис. 10. Их частоты попарно равны и составляют $\nu_0(1-\sigma_A)$ и $\nu_0(1-\sigma_B)$. В одном случае мы имеем дело с резонансом ядер A, в другом - с резонансом ядер X.

Отметим здесь, что оставшиеся два запрещенных перехода 1<—>4 и 2<—>3 принято называть соответственно двухквантовым и нуль-квантовым. Такие названия связаны с тем, что изменение про-

екции суммарного ядерного спина двух ядер равно в первом случае двум, во втором - нулю. Эти переходы можно изучать, например, при использовании больших мощностей переменного магнитного поля H_1, когда для определения вероятности перехода под действием зависящего от времени возмущения становится необходимым привлекать теорию возмущений высших порядков. Весьма эффективными также являются импульсные методы магнитного резонанса.

Условие, определяющее систему АХ, $J \ll \nu_0|\sigma_B - \sigma_A|$, означает применимость первого порядка стационарной теории возмущений для члена JI^AI^B при невозмущенном гамильтониане $\mathcal{H}_0$ вида (4.4). Поэтому в скалярном произведении I^AI^B здесь важен только член $I_Z^AI_Z^B$ (п. 2.2). В этом основное отличие системы АХ от системы АВ: в первом случае при анализе спектров мы можем использовать теорию возмущений и отбрасывать поэтому часть членов в гамильтониане, во втором мы этого делать не можем и обязаны искать точное решение полного гамильтониана.

Все сказанное справедливо и для системы A_nX_m. Вернемся к гамильтониану (4.3) для ацетальдегида. Обозначим $I_1 + I_2 + I_3 = F_A$, а $I_4 = F_B$. Тогда

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma_A)F_{ZA} - \nu_0(1-\sigma_B)F_{ZB} + JF_{ZA}F_{ZB}. \qquad (4.5)$$

Отметим, что влияние спин-спинового взаимодействия на резонанс ядер А или В с формальной точки зрения аналогично влиянию контактного взаимодействия на резонанс электронов в ЭПР (ср. с (2.7)). Решение поэтому ищется аналогичным образом. Можно говорить, что ядра соседней группы посредством спин-спинового взаимодействия смещают резонансную линию данной группы ядер на величину $JM_F^{A(B)}$, где M_F^A или M_F^B - собственные значения операторов F_{ZA} или F_{ZB} для соседней группы. Для протонов метильной группы (А) величина M_F^B соседнего карбонильного протона может быть равна $\pm\frac{1}{2}$, что дает две линии

$$\nu_A = \nu_0(1-\sigma_A) + J\cdot M_F^B. \qquad (4.6а)$$

Для карбонильного протона (В) величина M_F^A соседней метильной группы может быть равна $\pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{1}{2}$. Поэтому его резонанс расщепляется на четыре линии

$$\nu_B = \nu_0(1-\sigma_B) + J\cdot M_F^A. \qquad (4.6б)$$

Однако при сложении проекций $\pm 1/2$ трех протонов величины $M_F^A = \pm 3/2$ могут получиться только с помощью одной комбинации: $\alpha\alpha\alpha$ и $\beta\beta\beta$, в то время как величины $M_F^A = \pm 1/2$ получаются каждая с помощью трех комбинаций спинов α и β: $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$ и $\beta\beta\alpha$, $\beta\alpha\beta$, $\alpha\beta\beta$. Поэтому статвес линий с $M_F^A = \pm 1/2$ в три раза выше, чем у линий с $M_F^A = \pm 3/2$, т.е. четыре линии для ядер В должны иметь относительные интенсивности в соотношении 1:3:3:1 (как при расщеплении на 3-х эквивалентных протонах в ЭПР). Такая картина расщепления линий находится в согласии с экспериментом (п. 4.I).

4.3. Отсутствие спин-спинового расщепления в системе эквивалентных ядер. Правила интерпретации спектров

В гамильтониане (4.3) для ацетальдегида мы опустили слагаемые, соответствующие спин-спиновому взаимодействию между протонами метильной группы. Сейчас мы покажем, что это действительно можно было сделать. Гамильтониан для протонов метильной группы с учетом такого взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma)F_Z + J(I_1I_2 + I_1I_3 + I_2I_3). \qquad (4.7)$$

Так как

$$I_1I_2 + I_1I_3 + I_2I_3 = \tfrac{1}{2}(I_1+I_2+I_3)^2 - \tfrac{1}{2}(I_1^2 + I_2^2 + I_3^2) = \tfrac{1}{2}F^2 - \tfrac{9}{8},$$

где F - суммарный спин трех протонов, то (4.7) переписывается в виде

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma)F_Z + \frac{1}{2}J(F^2 - \frac{9}{4}). \qquad (4.8)$$

Собственными функциями (4.8) являются $|FM_F\rangle$. Величина F может принимать значения 1/2 и 3/2. Правила отбора для переходов между уровнями определяются матричными элементами операторов повышения или понижения F_+ и F_-. Так как $F_\pm|FM_F\rangle = \mathrm{const}\,|FM_F\pm 1\rangle$ (1.17), то разрешенные переходы не меняют энергии, определяемой вторым членом в гамильтониане (4.8), и он по этой причине оказывается несущественен. Таким образом, в спектре должна быть всего одна линия, и спин-спиновое взаимодействие протонов себя не проявляет.

Такое рассмотрение справедливо и для любого другого числа химически эквивалентных ядер. Отсюда можно сделать общий вывод о том, что для эквивалентных ядер спин-спиновое взаимодействие не проявляет себя в спектрах ЯМР.

Можно указать на два более общих правила.

1. Если молекула содержит ядра только одного сорта и больше никаких других, спин-спиновое расщепление не наблюдается, даже

если внутри этой группы ядер имеется набор разн:х констант взаимодействия,например, бензол, тетраметилсилан.

2. Если молекула содержит две ил: более группы €дер, например A_nB_m, и все константы взаимодействия между A и B одинаковы, тогда расщеплений типа AA и BB наблюдаться не будет.

Для интерпретации спектров. ЯМР протонов в относительно простых по строению органических молекулах полезно иметь в виду еще следующее:

а) спин-спиновым взаимодействием можно пренебречь, если ядра разделены более чем 3 одинарными химическими связями. Например, в этаноле можно пренебречь взаимодействием между метильными и гидроксильными протонами. Однако наличие кратных связей увеличивает диапазон передачи спин-спинового взаимодействия;

б) суммарная интенсивность сигнала от группы ядер пропорциональна их количеству;

в) спин-спиновые взаимодействия с квадрупольными ядрами (^{14}N, Cl, Br и т.д.) обычно не разрешаются. Это связано с быстрой релаксацией ядерного спина в жидкости для этих ядер, о чем будет рассказано в ч. II.

4.4. Система AB

Для системы AB записывается в виде (ср. с (4.5)) гамильтониан

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma_A)\, I_{zA} - \nu_0(1-\sigma_B) I_{zB} + J I_A I_B. \qquad (4.9)$$

Здесь $\nu_0|\sigma_A - \sigma_B|$ нельзя считать большим по сравнению с J и поэтому нельзя использовать теорию возмущений. Будем искать точное решение. Полный набор волновых функций: $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$ (индексы, указывающие тип ядра, опускаем). Отметим, что гамильтониан (4.9) полностью аналогичен гамильтониану (2.4) для атома водорода.

Матрица гамильтониана (4.9) имеет вид

$$\begin{array}{c|cccc} & \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ \hline \alpha\alpha & \nu_0(-1+\frac{1}{2}\sigma_A+\frac{1}{2}\sigma_B)+\frac{1}{4}J & 0 & 0 & 0 \\ \alpha\beta & 0 & \frac{1}{2}\nu_0(\sigma_A-\sigma_B)-\frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & 0 \\ \beta\alpha & & \frac{1}{2}J & -\frac{1}{2}\nu_0(\sigma_A-\sigma_B)-\frac{1}{4}J & 0 \\ \beta\beta & & & 0 & \nu_0(1-\frac{1}{2}\sigma_A-\frac{1}{2}\sigma_B)+\frac{1}{4}J \end{array} \qquad (4.10)$$

Отсюда видно, что $|\alpha\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ – собственные функции $\mathcal{H}$. Первая и четвертая строчки матрицы сразу дают энергии E_1 и E_4. Вторая и третья приводят к секулярному уравнению. Решение последнего удобно представить с помощью следующих подстановок:

$$\frac{1}{2}\nu_0(\sigma_A - \sigma_B) = \frac{1}{2}\delta = C\cos 2\theta, \qquad \frac{1}{2}J = C\sin 2\theta, \qquad (4.11)$$

т.е.

$$C = \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2}, \qquad \mathrm{tg}\, 2\theta = J/\delta. \qquad (4.12)$$

В этих обозначениях

$$E_2/h = -\frac{1}{4}J - C, \qquad \psi_2 = \sin\theta\,|\alpha\beta\rangle - \cos\theta\,|\beta\alpha\rangle,$$
$$E_3/h = -\frac{1}{4}J + C, \qquad \psi_3 = \cos\theta\,|\alpha\beta\rangle + \sin\theta\,|\beta\alpha\rangle. \qquad (4.13)$$

Графически результат представлен на рис. II.

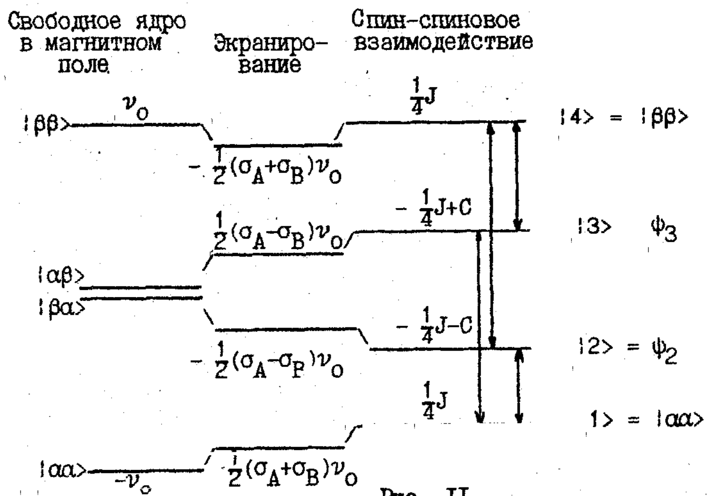


Рис. II

Так же как и в случае системы AX, здесь имеется всего четыре разрешенных перехода, а запрещенными являются двухквантовый и нуль-квантовый переходы. Частоты переходов рассчитываются как разности указанных на рис. II энергий. Они расположены симметрично относительно средней частоты $\bar{\nu} = \nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B)$.

Интенсивности переходов определяются выражениями типа

$I_{1\langle-\rangle 2} \quad \langle 1|I_{xA} + I_{xB}|2\rangle|^2 \quad \frac{1}{4}(\cos\theta \quad \sin\theta)^2 \quad \frac{1}{4}(\cdot + \sin2\theta).$ (4.'4)

Итак, получаем:

Переход	Частота	Интенсивность
4 <—> 2	$\bar{\nu} + C + \frac{1}{2}J$.	$\frac{1}{4}(1 - \sin2\theta)$
3 <—>	$\bar{\nu} + C - \frac{1}{2}J$	$\frac{1}{4}(1 + \sin2\theta)$
4 <—> 3	$\bar{\nu} - C + \frac{1}{2}J$	$\frac{1}{4}(1 + \sin2\theta)$
2 <—>	$\bar{\nu} - C - \frac{1}{2}J$	$\frac{1}{4}(1 - \sin2\theta)$

Спектр изображен на рис. I2.

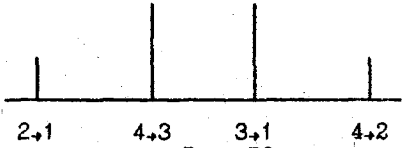


Рис. I2

Рассмотрим два предельных случая.

1. $J \ll \delta$. Отсюда следует, что $\sin 2\theta \ll$ и $C \approx \frac{1}{2}\delta$. Получаем систему AX (рис. I3).

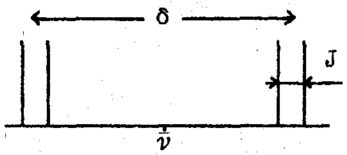


Рис. I3

При $J = 0$ имеем всего две линии.

2. $\delta \ll J$. При этом $\sin 2\theta \approx 1$, и мы получаем дублет линий с близкими частотами и слабые сателлитные линии на частотах $\nu_0 \pm J$ (рис. I4).

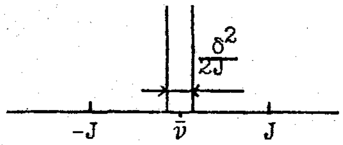


Рис I4

При δ=0 имеется всего одна линия, т.е. воспроизводится полученный ранее результат: для магнитно-эквивалентных ядер спин-спиновое взаимодействие себя не проявляет.

Итак, вид спектра ЯМР существенно зависит от относительной величины химсдвига и спин-спиновых взаимодействий. Случай больших химсдвигов ($\delta \gg J$ в примере на рис. I3) более удобен при анализе сложных спектров, так как каждой группе химически эквивалентных ядер здесь соответствует определенный спектральный диапазон. Химсдвиг пропорционален магнитному полю спектрометра. Поэтому одним из основных направлений развития техники ЯМР-спектроскопии в последние десятилетия стало создание приборов с большой величиной постоянного магнитного поля. Постоянные электромагниты с железным сердечником позволяют создавать поля до 25 кгс (резонансная частота протонов I00 МГц). Сверхпроводящие соленоиды дают возможность достигать гораздо больших значений. Обычно величина магнитного поля, которую может создавать спектрометр ЯМР, характеризуется резонансной частотой протонов в этом поле. Говорят, например, о спектрометрах на 60 МГц, 200 МГц, 600 МГц и т.д. В этом отношении выпускаемые промышленностью спектрометры постоянно совершенствуются.

5. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

5.1. Диамагнитный и парамагнитный вклады в химический сдвиг

Химический сдвиг магнитного резонанса возникает из-за экранирования ядра от внешнего магнитного поля электронными токами. Имеется два источника экранирования разной физической природы. Из электродинамики известно, что действие магнитного поля на электрон эквивалентно сообщению всей системе угловой скорости $\frac{eH}{2mc}$ (теорема Лармора). Любое движение зарядов приводит к появлению магнитного поля. Это поле направлено против внешнего поля и уменьшает его, приводя к сдвигу резонанса. Такой сдвиг называется диамагнитным сдвигом.

Другой источник экранирования возникает следующим образом. Рассмотрим свободный атом, который обладает определенным орбитальным моментом L. Этот момент приводит к появлению очень большого магнитного поля в месте расположения ядра ($H \sim \beta L/r^3 \sim 10^5 - 10^6$ гс) и соответственно к очень большим сдвигам резонанса ядерных спинов (фактически его наблюдать невозможно). Как было показано в п. 1.1, в молекулах в основном состоянии в отсутствие магнитного поля в подавляющем большинстве случаев $\langle L \rangle = 0$. По этой причине в молекулах таких больших сдвигов быть не может. Как мы сейчас увидим, в магнитном поле $\langle L \rangle$ в точности нулю уже не равняется (здесь гамильтониан становится мнимым и проведенное в п. 1.1 рассмотрение уже неприменимо), этот эффект проявляет себя в рамках теории возмущений второго порядка. Возникающее по этой причине молекулярное магнитное поле является источником так называемого парамагнитного экранирования.

5.2. Гамильтониан электрона в магнитном поле. Формулы Лэмба и Рамсея

Рассмотрим теперь оба типа экранирования количественно. Гамильтониан электрона в магнитном поле записывается в виде (спин мы здесь не учитываем, так как в молекулах все спины спарены)

$$\mathscr{H} \quad \frac{1}{2m} \left[\mathbf{P} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right]^2 + U, \qquad (e>0), \qquad (5.1$$

где $\mathbf{P} = -i\hbar\nabla$, $\mathbf{A}$ – векторный потенциал магнитного поля, U – потенциальная энергия. Для однородного поля $\mathbf{A}$ можно выбрать в виде векторного произведения

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}. \qquad (5.2$$

Определим квантовомеханический оператор скорости. Классическое выражение для скорости $\mathbf{V} = \dot{\mathbf{r}}$. Для любого квантовомеханического оператора

$$\dot{\hat{f}} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\mathscr{H}\hat{f} - \hat{f}\mathscr{H}). \qquad (5.3$$

Отсюда оператор скорости есть

$$\mathbf{V} = \frac{i}{\hbar} \quad \mathscr{H}\mathbf{r} - \mathbf{r}\mathscr{H}) = \frac{1}{m} (\mathbf{P} + \frac{e}{c} \mathbf{A}). \qquad (5.4)$$

Как мы увидим, первый член в операторе скорости ответствен за парамагнитный сдвиг, второй – за диамагнитный.

Движение электронов приводит к появлению магнитного поля. Будем обозначать его $\mathbf{H}'$. Мы воспользуемся здесь известной из электродинамики формулой

$$\left(\frac{e}{c} \right) \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{V}}{r^3} \qquad (5.5)$$

Подставляя сюда (5.4) и учитывая (5.2), получаем

$$\mathbf{H}' = - \frac{e\hbar}{mc} \frac{\mathbf{L}}{r^3} \quad \frac{e^2}{2mc^2} \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{H} \times \mathbf{r})}{r^3} \qquad (5.6)$$

Мы здесь также учли, что $\mathbf{r} \times \mathbf{P} = \mathbf{L}\hbar$.

Теперь надо (5.6) усреднить по волновой функции:

$$\mathbf{H}' = \frac{e\hbar}{mc} \qquad \frac{\mathbf{L}}{r^3} \quad \phi > \quad \frac{e^2}{2mc^2} \quad \phi \quad \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{H} \times \mathbf{r})}{r^3} \mid \phi \qquad 5.7$$

Поле H будем считать настолько малым, что его действие можно рассматривать как возмущение. Первый член в правой части (5.7) имеет структуру, соответствующую обсуждавшемуся выше парамагнитному сдвигу. При усреднении по основному состоянию невозмущенного гамильтониана (в отсутствие магнитного поля) он дает

нуль. Второй член в правой части (5.7) при усреднении по этому состоянию будет иметь ненулевое значение. Он означает появление наведенного магнитного поля из-за движения электронов во внешнем магнитном поле, т.е. диамагнитный сдвиг.

Вычислим сначала величину диамагнитного сдвига. Пусть внешнее поле направлено вдоль оси Z системы координат. Тогда $\mathbf{r}\times(\mathbf{H}\times\mathbf{r}) = H(-\mathbf{i}xz + \mathbf{j}yz + \mathbf{k}(x^2+y^2))$, где $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ - орты системы координат (осей X, Y и Z соответственно). Волновую функцию основного состояния невозмущенного гамильтониана обозначим как $|0\rangle$. Тогда наведенное "диамагнитное" поле равно

$$H'_d = -\frac{e^2}{2mc^2} H \left\langle 0 \right| \mathbf{i}\left(-\frac{xz}{r^3}\right) + \mathbf{j}\,\frac{yz}{r^3} + \mathbf{k}\,\frac{x^2+y^2}{r^3} \left| 0 \right\rangle. \qquad (5.8)$$

Из (5.8) видно, что наведенное поле H' не параллельно внешнему полю **H**. Связь между ними является тензорной:

$$H' = -\,||\,\hat{\sigma}\,||\,H, \qquad (5.9)$$

где $\hat{\sigma}$ - тензор химического сдвига (матрица размерности 3×3). Для сферически симметричного основного состояния в (5.8) первое и второе слагаемые в обкладках матричного элемента дают нуль. Тензор при этом становится скаляром:

$$\sigma^d = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \right| \frac{x^2+y^2}{r^3} \left| 0 \right\rangle. \qquad (5.10)$$

Эта формула называется формулой Лэмба.

Обратимся теперь к парамагнитному сдвигу, определяемому первым членом правой части (5.7). Рассмотрим изменение ϕ под воздействием магнитного поля. Это изменение можно определить с помощью теории возмущений. Гамильтониан (5.1) перепишем с учетом только членов первой степени по H (поле по прежнему однородное):

$$\varkappa = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{e}{mc} AP \quad U. \qquad (5.$$

Здесь учтено, что **A** и **P** коммутативны для однородного поля. Подставляем векторный потенциал (5.2):

$$\varkappa = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{e\hbar}{2mc} HL + U. \qquad (5.12)$$

Когда H направлено вдоль оси Z, поправка по теории возмущений к волновой функции основного состояния равна

$$\phi = |0\rangle + \frac{e\hbar}{2mc} H \sum_m \frac{\langle m\,|L_z|\,0\rangle}{E_0 - E_m}\,|m\rangle, \qquad (5.13)$$

где $|m\rangle$ - волновые функции возбужденных состояний, E_m - их уровни энергии. Подставляем (5.13) в (5.7). Оставляя только линейные по полю члены, получаем для парамагнитного вклада в экранирование

$$H'_p = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2} H \sum_m \frac{1}{(E_m - E_0)} \left\{ \langle 0|L_z|m\rangle\langle m| \frac{L}{r^3} |0\rangle + \right. \qquad (5.14)$$

$$\left. + \langle m|L_z|0\rangle \langle 0| \frac{L}{r^3} |m\rangle \right\}.$$

Совокупность формул (5.8) и (5.14) называется формулой Рамсея.

Парамагнитный сдвиг (5.14) равен нулю в случае сферической симметрии электронной оболочки в основном состоянии. Если молекула обладает аксиальной симметрией вдоль оси Z, то парамагнитный сдвиг в этом направлении также равен нулю. При этом он может быть существенным для других направлений, т.е. парамагнитный сдвиг может быть существенно анизотропным.

Тензорный характер химического сдвига важен в твердом теле. В жидкости из-за вращательного движения тензор усредняется до скаляра.

Приведенный здесь расчет является вполне строгим, однако для практических целей он неудобен, кроме случаев самых простых молекул. Часто оказывается, что оба вклада в химсдвиг имеют большую величину и противоположные знаки. Кроме того, возбужденные состояния молекул не всегда достаточно хорошо известны.

5.3. Химические сдвиги от группы атомов с известной магнитной восприимчивостью

Величину сдвига можно часто рассчитать иначе, если известна из экспериментальных данных или из теории магнитная восприимчи-

вость данной молекулярной группировки. При наложении магнитного поля эта группировка приобретает магнитный момент μ. В тензорных обозначениях компоненты этого вектора записываются как

$$\mu_i = \chi_{i\alpha} H_\alpha , \qquad (5.15)$$

где $\chi_{i\alpha}$ - компоненты тензора магнитной восприимчивости, а по повторяющимся индексам предполагается суммирование. Этот магнитный момент приводит к появлению поля. Формулу (1.2) для величины этого поля запишем здесь также в тензорных обозначениях

$$H'_i = \frac{1}{R^5}(3x_i\mu_s x_s - R^2\mu_i) = \frac{1}{R^5}(3x_i x_s - R^2\delta_{is})\chi_{s\alpha}H_\alpha , \qquad (5.16)$$

где x_i - компоненты радиус-вектора R, проведенного до исследуемого ядра из начала координат, выбранного где-то внутри данной группы атомов. Сравнение с (5.9) показывает, что компоненты тензора химического экранирования есть

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{R^5}(3x_i x_s - R^2\delta_{is})\chi_{sj}. \qquad (5.17)$$

Для ЯМР в жидкости интерес представляет среднее значение этого тензора при быстром вращении молекулы. Это среднее определяется следом тензора (приложение 2)

$$\sigma = \frac{1}{3}\,\mathrm{Sp}\hat{\sigma}. \qquad (5.18)$$

След тензора не зависит от выбора системы координат. Удобно использовать молекулярную систему координат, в которой тензор $\hat{\chi}$ диагонален. Будем также считать, что этот тензор аксиально симметричен:

$$||\hat{\chi}|| = \begin{pmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{pmatrix} \qquad (5.19)$$

Тогда расчет (5.18) дает

$$\sigma = \frac{\chi_\parallel - \chi_\perp}{3R^5}(3z^2 - R^2) = \frac{\chi_\parallel - \chi_\perp}{3R^3}(1-3\cos^2\alpha), \qquad (5.20)$$

где α - угол между вектором R и осью аксиальной симметрии тензора восприимчивости.

Согласно (5.20), чтобы химсдвиг был отличен от нуля, должна быть анизотропия магнитной восприимчивости. Причина этого состоит в том, что магнитное поле постоянного диполя (1.2) при усреднении по всем ориентациям дает нуль. Если же величина дипольного момента зависит от ориентации, результат усреднения будет отличен от нуля.

5.4. Кольцевые электронные токи в циклических системах

В циклических ароматических молекулах (бензоле, нафталине, антрацене, феноле и т.д.) значительный вклад в величину химсдвига вносят кольцевые электронные токи в сопряженной π-системе. Рассмотрим этот эффект на примере молекулы бензола. Пусть магнитное поле H перпендикулярно плоскости молекулы (рис. 15).

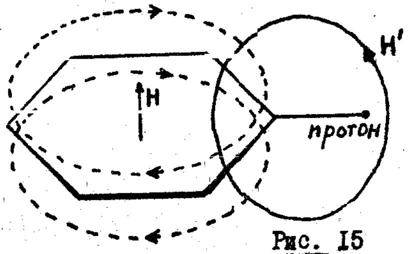


Рис. 15

Электроны π-системы будут прецессировать вокруг H с ларморовой частотой $\omega_L = \frac{eH}{2mc}$ (п. 5.1). В результате возникает ток i, который равен количеству перемещающегося заряда 6e, деленному на период прецессии $2\pi/\omega_L$:

$$i = \frac{3e^2H}{2\pi mc}. \qquad (5.21)$$

Круговой проводник с током радиуса r создает магнитный момент $\frac{1}{c}i\pi r^2$. В нашем случае он равен

$$\mu = -\frac{3e^2Hr^2}{2mc^2} \qquad (5.22)$$

где r - радиус молекулы бензола (1,4 Å). Знак минус в (5.22) из-за того, что магнитный момент направлен против поля. Из (5.22) следует, что параллельная компонента магнитной восприимчивости есть

$$\chi_{\parallel} = -\frac{3e^2r^2}{2mc^2}. \qquad (5.23)$$

Если H лежит в плоскости кольца, то ток не возникает. Поэтому $\chi_{\perp} = 0$. Для оценки локального поля, действующего на ядра атомов водорода, будем считать этот наведенный магнитный момент точечным и расположенным в центре бензольного кольца. Тогда можно использовать формулу (5.20), в которой $R = r + d$, где d - длина связи С-Н (1,1 Å). Учитывая также, что для данного случая в этой формуле $\alpha = \frac{\pi}{2}$, получаем

$$\sigma = -\frac{e^2}{2m\,c^2}\,\frac{r^2}{(r+d)^3} \simeq -1.8\;10^{-6}. \qquad (5.24)$$

Эта величина близка к экспериментально измеренной. Отметим, что, как видно из (5.24) и рис. 15, $\sigma < 0$, т.е. кольцевые токи в молекуле бензола (и вообще в ароматических молекулах) оказывают дезэкранирующее действие.

5.5. Измерение химических сдвигов

Как уже отмечалось в п. 4.1, величина химсдвига является важным спектроскопическим параметром. Поэтому рассмотрим подробно способы ее измерения.

Исследование ЯМР в жидкой фазе проводится обычно для веществ, растворенных в каком-либо растворителе. Каждый растворитель обладает своей объемной магнитной восприимчивостью $\chi_{об}$ разной для разных веществ. Поэтому химические сдвиги зависят от растворителя. Величина сдвига зависит также от формы образца. При измерении химсдвига оба этих фактора должны учитываться. Особенно это важно для ЯМР на протонах, так как величины химсдвига здесь малы из-за малого количества электронов в ближайшем окружении ядра.

Эти проблемы решаются с помощью введения эталонного вещества. Все химические сдвиги отсчитываются затем от него. В случае ЯМР протонов таким эталоном принят тетраметилсилан (ТМС) $Si(CH_3)_4$. Это вещество является химически инертным и имеет одиночную линию, обусловленную 12 эквивалентными протонами. Эталонное вещество может быть растворено в данном растворителе (внутренний эталон), может быть также введено в виде тонкой ампулы внутрь исследуемой ампулы (внешний эталон).

Есть еще и такой важный канал влияния на величину химсдвига, как специфические физические и химические взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. Например, химический сдвиг протонов чистого бензола на 0,70 м.д. больше, чем при его бесконечном разбавлении в CCl_4 (даже после введения поправки на объемную восприимчивость). Это объясняется влиянием кольцевых токов в соседних молекулах в случае чистого бензола. Оказывают также влияние водородная связь, молекулярная ассоциация, электрические поля соседних полярных молекул и т.д. Поэтому в исследованиях используется инертный растворитель (один и тот же для изучаемого класса веществ). Результаты измерения экстраполируются на бесконечное разбавление образца.

5.6. Шкалы измерения химического сдвига

Для протонов химические сдвиги измеряются, как уже говорилось, относительно ТМС. Могут использоваться две шкалы измерения: это δ- и τ-шкалы. Если обозначить через H и $H_{ТМС}$ резонансные поля для исследуемого протона и протонов в ТМС соответственно, то величина химсдвига в δ-шкале

$$\delta = \frac{H_{ТМС} - H}{H} \cdot 10^6. \qquad (5.25)$$

Для "голого" протона H^+ δ оказывается равной 30,94. Все органические вещества имеют химсдвиги в интервале значений δ от 0 до 12. Например, для бензола δ=7,27, для метильной группы метанола δ=3,47, для этана δ=0,89.

τ-Шкала в настоящее время используется редко. Она связана с δ-шкалой соотношением $\tau = 10 - \delta$, т.е. $\tau_{ТМС} = 10$, $\tau_{протона} = -20{,}94$.

6. ПРИРОДА ЯДЕРНЫХ СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

6.1. Взаимодействия ядерных спинов в молекуле

В разд. 4 мы постулировали для спин-спиновых взаимодействий гамильтониан в виде

$$\mathscr{H} = J\, I_A I_B . \qquad (6.1)$$

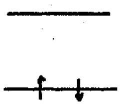
Необходимость введения такого взаимодействия следует из экспериментальных данных. Теперь встает вопрос, как его объяснить. Прямое диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер здесь не учитывается, так как оно имеет другой вид (1.9) и усредняется до нуля в жидкости из-за вращения молекул.

Ядерные спины могут взаимодействовать посредством участия электронных оболочек. Как мы знаем из материала п. 2.1, между спинами электрона и ядра существует контактное и диполь-дипольное взаимодействия. Кроме того, ядерный магнитный момент может взаимодействовать с орбитальным моментом электрона [гамильтониан $g_N \beta_N \beta \dfrac{2LI}{r^3}$ ((5.6) и (1.24а))]. Эти взаимодействия во втором порядке теории возмущений приводят, как мы сейчас увидим, к появлению взаимодействия между ядерными спинами, т.е. ядерный спин возмущает электронную оболочку таким образом, что электроны в молекуле частично распариваются. В результате электроны создают небольшое магнитное поле, которое взаимодействует с другим ядром. Взаимодействия ядерных спинов посредством участия электронных оболочек называются косвенными.

В качестве примера рассмотрим спин-спиновое взаимодействие в молекуле водорода.

6.2. Расчет для молекулы водорода

В приближении МО ЛКАО орбитали молекулы водорода имеют вид



$$\varphi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a - \varphi_b),$$

$$\varphi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a + \varphi_b), \qquad (6.2)$$

где φ_a и φ_b – атомные орбитали. Эти орбитали нормированы:

$$\int |\varphi_a|^2 dr = \int |\varphi_b|^2 dr = 1. \qquad (6.3)$$

Интеграл перекрывания считается равным нулю:

$$\int \varphi_a^* \varphi_b dr = 0. \qquad (6.4)$$

Отсюда следуют нормированность и ортогональность для φ_u и φ_g.

В основном состоянии оба электрона занимают орбиталь φ_g. Его волновая функция

$$\psi_0 = \varphi_g(r_1)\ \varphi_g(r_2)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)), \qquad (6.5)$$

где α и β – спиновые функции электронов. Номер электрона указан как аргумент. Спиновая функция в (6.5) соответствует синглетному состоянию.

Для молекулы водорода наиболее важным из перечисленных в п.6.I взаимодействий является контактное. У нас два электрона и два ядра. Поэтому вместо (2.2а) полный гамильтониан контактного взаимодействия имеет вид

$$\mathscr{H}_F = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \{\delta(r_1 - r_A) I_A S_1 + \delta(r_2 - r_A) I_A S_2 +$$

$$+ \delta(r_1 - r_B) I_B S_1 + \delta(r_2 - r_B) I_B S_2\}, \qquad (6.6)$$

где r_A и r_B – координаты ядер A и B. Каждое из произведений IS в (6.6) представим в виде (2.6) $SI = S_z I_z + \frac{1}{2}(S_+ I_- + S_- I_+)$. Ниже приведены результаты воздействия разных компонент оператора электронного спина на спиновую функцию основного состояния $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$:

(6.7)

S_{z1}	S_{z2}	S_{+1}	S_{+2}	S_{-1}	S_{-2}
$\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\beta\beta$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\beta\beta$

В правой части здесь появились волновые функции только триплетного состояния. Отсюда следует, что $\langle\phi_0|\varkappa_F|\phi_0\rangle = 0$, т.е. поправка к энергии первого порядка теории возмущений равна нулю. В известном выражении для поправки второго порядка

$$E_0^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|\langle m|\varkappa_F|0\rangle|^2}{E_0 - E_m} \tag{6.8}$$

суммирование ведется по возбужденным состояниям. Ближайшее возбужденное состояние соответствует переходу одного электрона на орбиталь ϕ_u. Знаменателем в (6.8) будет тогда разность энергий двух молекулярных орбиталей $-\Delta E = -(E_u - E_g)$, а в сумме (6.8) будут присутствовать три слагаемых, соответствующих трем возможным возбужденным триплетным состояниям.

Так как ядерную волновую функцию в свое рассмотрение мы не включаем, после расчета матричных элементов в (6.8) ядерные спиновые переменные должны остаться в виде операторов, и в итоге мы должны получить ядерный спин-гамильтониан.

Качественно вид результата расчетов по формуле (6.8) можно определить из следующих простых рассуждений. Они имеют довольно общий характер и могут относиться не только к молекуле водорода. В самом общем виде после расчета матричных элементов в (6.8) результат должен выглядеть как сумма

$$A_{ij}I_{Ai}I_{Aj} + B_{ij}I_{Bi}I_{Bj} + C_{ij}I_{Ai}I_{Bj}, \tag{6.9}$$

где индексы i и j означают проекции на оси декартовой системы координат z, + или −, а по повторяющимся индексам предполагается суммирование. После усреднения по пространственным координатам коэффициенты в (6.9) оказываются пропорциональны:

$$A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} \sim \sum_m{}' \frac{\langle m|S_{1i}+S_{2i}|0\rangle\langle 0|S_{1j}+S_{2j}|m\rangle}{\Delta E} \tag{6.10}$$

Из формул (6.7) следует, что правые части (6.10) отличны от нуля только при $i = j$. Далее, так как выбор системы координат в нашем случае произволен, то коэффициенты при разных i должны

совпадать. Вместо (6.9) можно написать ответ в виде

$$aI_A^2 + bI_B^2 + cI_AI_B. \tag{6.11}$$

Слагаемые в (6.11), пропорциональные I_A^2 и I_B^2, в нашем случае несущественны, так как они определяют только смещение уровней, которое не зависит от взаимной ориентации ядерных спинов. В итоге мы получаем ядерный спин-гамильтониан вида (6.1).

Теперь рассчитаем поправку (6.8) точно. Выпишем волновую функцию одного из возбужденных состояний:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_g(r_1)\phi_u(r_2) - \phi_u(r_1)\phi_g(r_2))\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta+\beta\alpha). \tag{6.12}$$

Две другие волновые функции отличаются спиновым множителем, который может быть $\alpha\alpha$ (ϕ_2) или $\beta\beta$ (ϕ_3). Рассчитаем матричный элемент между (6.12) и (6.5). После интегрирования по спиновым и пространственным переменным электронов получаем

$$\begin{aligned}\langle 1|\varkappa_F|0\rangle = {}& \frac{8\pi}{3} g\beta g_N\beta_N\cdot\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(-I_{zA}\phi_u^*(r_{1A})\phi_g(r_{1A}) - I_{zA}\phi_u^*(r_{2A})\phi_g(r_{2A}) \\ & - I_{zB}\phi_u^*(r_{1B})\phi_g(r_{1B}) - I_{zB}\phi_u^*(r_{2B})\phi_g(r_{2B})) = \\ & - \frac{4\pi}{3\sqrt{2}} g\beta g_N\beta_N(I_{zA}\frac{1}{2}(\varphi_a^2(r_A) - \varphi_b^2(r_A)) + I_{zA}\cdot\frac{1}{2}(\varphi_a^2(r_A) - \varphi_b^2(r_A)) \\ & + I_{zB}\cdot\frac{1}{2}(\varphi_a^2(r_B) - \varphi_b^2(r_B)) + I_{zB}\cdot\frac{1}{2}(\varphi_a^2(r_B) - \varphi_b^2(r_B))).\end{aligned} \tag{6.13}$$

Из того, что атомные орбитали локализованы в основном на своих атомах, следует

$$\varphi_b(r_A) = \varphi_a(r_B) \simeq 0. \tag{6.14}$$

Можно также воспользоваться формулой (2.3) для величины контактного СТВ в атоме водорода, заменив в ней $\phi(r_N)$ на $\varphi_a(r_A)$ или $\varphi_b(r_B)$. Обозначив эту константу за a_H, из (6.13) получаем очень простой ответ

$$\langle 1|\varkappa_F|0\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} a_H(I_{zA} - I_{zB}). \tag{6.15a}$$

Аналогично рассчитываются другие матричные элементы

$$\langle 2|\varkappa_F|0\rangle = \frac{1}{4}a_H(I_{-A} - I_{-B}), \qquad (6.15б)$$

$$\langle 3|\varkappa_F|0\rangle = \frac{1}{4}a_H(I_{+A} - I_{+B}). \qquad (6.15в)$$

После возведения в квадрат согласно (6.8) и суммирования всех возникающих членов имеем

$$E_o^{(2)} = -\frac{1}{8}\frac{a_H^2}{\Delta E}(I_A^2 + I_B^2 - 2I_AI_B), \qquad (6.16)$$

что соответствует (6.11). Сравнение с (6.1) показывает, что множитель перед I_AI_B в (6.16) можно отождествить с константой спин-спинового взаимодействия J

$$J = \frac{1}{4}\frac{a_H^2}{\Delta E}. \qquad (6.17)$$

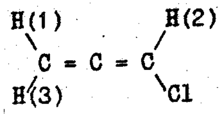
Если для ΔE взять значение 10 эВ, то расчетное значение J составит ~210 Гц. Экспериментальное значение 280 Гц. (В молекуле водорода непосредственно измерить J нельзя из-за эквивалентности протонов, указанное же значение получено из данных для молекулы HD, где J = 43,5 Гц.) Совпадение расчета и эксперимента можно считать удовлетворительным.

Аналогичные оценки для других типов электрон-ядерных взаимодействий (п. 6.1) дают для молекулы водорода следующие значения J: для диполь-дипольного взаимодействия между ядерным и электронным спинами 20 Гц, для взаимодействия между ядерным спиновым моментом и орбитальным электрона 3 Гц. Относительно большая величина J для контактного взаимодействия в молекуле водорода объясняется тем, что здесь мы имеем дело с s-электронами.

6.3. Спин-спиновые взаимодействия в органических соединениях

Молекула H_2 является единственным примером системы двух непосредственно связанных протонов. Обычно протоны соседствуют через 2-3 связи. В этих случаях J ~ 1 ... 10 Гц. Интересно отметить, что константа J для протонов, присоединенных к одному атому углерода (геминальные протоны), сравнительно невелика и близка по порядку величины к константе для протонов, присоединенных к соседним атомам углерода (вицинальные протоны).

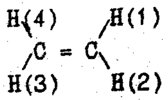
Константа спин-спинового взаимодействия быстро убывает с ростом числа связей. Но есть и примеры дальних взаимодействий, осуществляемых π-электронами. Для хлораллена



J_{12} = 6,1 Гц, т.е. передача через 4 связи является все еще эффективной.

Знак константы в разных соединениях может быть как положительным, так и отрицательным.

Величина константы очень чувствительна к взаимному расположению атомов. Например, в молекуле этилена



$J_{12}^{гем}$ = 2,5 Гц, $J_{23}^{цис}$ = 11,6 Гц, $J_{13}^{транс}$ = 19.1 Гц.

Взаимодействие между геминальными протонами в группе H-C-H сильно зависит от угла между связями и электроотрицательности соседних атомов. То же самое справедливо для вицинальной константы в группе H-C-C-H (этан и его производные). Эти примеры показывают, что измерение констант спин-спинового взаимодействия в ЯМР является весьма полезным инструментом изучения тонких деталей строения органических соединений. При наличии разных конформаций константа может зависеть от температуры, что открывает возможность изучения конформационных переходов.

Спин-спиновые взаимодействия других ядер, например между ^{13}C и ^{1}H, могут достигать нескольких сотен герц. Эти взаимодействия также могут привлекаться для изучения строения молекул.

7. ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

7.1. Гамильтониан для твердого тела

Между магнитными моментами ядер существует магнитное диполь-дипольное взаимодействие. В жидкости мы его не принимали во внимание, так как оно усредняется до нуля из-за вращения молекул. Основным взаимодействием между ядерными спинами в жидкости остается спин-спиновое взаимодействие с участием электронных оболочек (разд. 6). В твердом теле ситуация меняется. Так как молекулы фиксированы в пространстве, диполь-дипольное взаимодействие не усредняется. Более того, по величине оно на несколько порядков превышает спин-спиновое взаимодействие. Например, для молекулы воды в кристаллогидрате (расстояние между протонами около 1,6 Å) величина дипольного поля, которое один протон наводит в месте расположения второго, $H_D \sim \mu_N/r^3 \sim 7$ гс или $g_N\beta_N H_D/2\pi\hbar \sim$ 30 кГц.

Из-за большой величины дипольных полей линии ЯМР в твердом теле значительно уширены по сравнению с тем, что наблюдается в жидкости. Поэтому ЯМР твердых тел часто называется также ЯМР широких линий.

Пусть имеется два ядра в твердом теле во внешнем магнитном поле. Гамильтониан этой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = -g_1\beta_N H I_{1z} - g_2\beta_N H I_{2z} + \mathcal{H}_D, \qquad (7.$$

где $\mathcal{H}_D$ есть гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия ядер. Он получается из классического выражения для энергии (1.9) путем замены магнитных моментов соответствующими операторами (1.22):

$$\mathcal{H}_D = g_1 g_2\beta_N^2 \left\{\frac{I_1 I_2}{r^3} - \frac{3(I_1\cdot r)(I_2 r)}{r^5}\right\}. \qquad (7.2)$$

Отметим, что в гамильтониане (7.1) мы не учитываем спин-спиновое взаимодействие по причине его малости. Для одинаковых ядер можно также пренебречь разницей в химсдвигах, т.е. разницей в g_1 и g_2.

Введем тензор $\hat{D}$ диполь-дипольного взаимодействия с компонентами

$$D_{ij} = \frac{g_1 g_2\beta_N^2}{r^3}\left[\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{r^2}\right] \qquad (7.3)$$

Тогда в компактной форме можно записать $\mathcal{H}_D$ как

$$\mathcal{H}_D = I_1\,\hat{D}\,I_2. \qquad (7.4)$$

Согласно (7.3), тензор $\hat{D}$ симметричный и действительный. Поэтому его можно диагонализировать. Выберем ось Z молекулярной системы координат вдоль вектора r, соединяющего оба ядра. Оси X и Y направим произвольно. В этой системе координат тензор диагонален и аксиально симметричен:

$$D_{xx} = D_{yy} = \frac{g_1 g_2\beta_N^2}{r^3}, \qquad D_{zz} = -\frac{2g_1 g_2\beta_N^2}{r^3}. \qquad (7.5)$$

Важным свойством тензора D является равенство нулю его следа, SpD = 0. Поэтому в жидкости этот тензор усредняется до нуля (приложение 2).

7.2. Гамильтониан взаимодействия в сферических координатах

Будем использовать лабораторную систему координат, в которой одно ядро из рассматриваемой пары находится в ее начале, а другое расположено произвольным образом. Напомним, что декартовые x, y, z и сферические r, θ, φ координаты связаны соотношениями

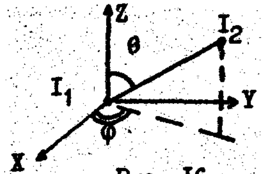


Рис. 16

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi, \qquad (7.6)$$
$$z = r\cos\theta.$$

Выразим I_x и I_y через операторы повышения-понижения I_+ и I_- (1.16). Тогда $\mathcal{H}_D$ можно представить в виде суммы шести членов

$$\mathcal{H}_D = \frac{g_1 g_2\beta_N^2}{r^3}\,(A + B + C + D + E + F), \qquad (7.7)$$

где

$$
\begin{aligned}
A &= (1 - 3\cos^2\theta)\, I_{1z}I_{2z}, \\
B &= -\frac{1}{4}\,(1 - 3\cos^2\theta)(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}), \\
C &= -\frac{3}{2}\,\sin\theta\cos\theta\; e^{-i\varphi}(I_{1z}I_{2+} + I_{1+}I_{2z}) \qquad (7.8) \\
D &= -\frac{3}{2}\,\sin\theta\cos\theta\; e^{i\varphi}(I_{1z}I_{2-} + I_{1-}I_{2z}), \\
E &= -\frac{3}{4}\,\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi} I_{1+}I_{2+}, \\
F &= -\frac{3}{4}\,\sin^2\theta\; e^{2i\varphi} I_{1-}I_{2-}.
\end{aligned}
$$

Разные операторы в (7.8) по-разному действуют на волновую функцию ядер. Первый, например, не меняет проекции спинов на ось Z. Последний уменьшает ее у обоих спинов и т.п.

В спектрометрах ЯМР используются такие магнитные поля, что зеемановский член в гамильтониане (7.1) оказывается на несколько порядков больше величины диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому решение этого гамильтониана можно искать по теории возмущений, рассматривая $\mathscr{H}_D$ как малую поправку. (Для двух спинов 1/2 можно получить и аналитическое решение.)

Рассмотрим роль различных операторов (7.8) в изменении уровней энергии по теории возмущений. В базисе волновых функций $|m_1m_2\rangle$, где m_1 и m_2 – проекции спинов первого и второго ядра на ось Z, член A диагонален и дает поэтому вклад в 1-м порядке теории возмущений. Члены же C, D, E и F недиагональны, вклада в 1-м порядке не дают. Член B может давать вклад, а может и не давать. Действительно, если 2 ядра эквивалентны ($g_1=g_2$), то в зеемановском гамильтониане имеет место вырождение, так как состояния $|m_1m_2\rangle$ и $|m_2m_1\rangle$ имеют одинаковую энергию. Тогда секулярное уравнение приводит к вкладу в 1-м порядке теории возмущений. В случае неэквивалентных спинов ($g_1\neq g_2$) вырождения в зеемановском гамильтониане нет, секулярного уравнения не возникает и B вклад в 1-м порядке по теории возмущений не дает.

Эти два случая называются соответственно случаями эквивалентных и неэквивалентных спинов. Строго говоря, переход от одного случая к другому определяется относительными величинами разницы зеемановских энергий ядер $|g_1-g_2|\beta_N H$ и энергии диполь-дипольного

взаимодействия E_D (см. обсуждение систем AB и AX в п. 4.2). Если $|g_1-g_2|\beta_N H \gg E_D$, гамильтониан $\mathscr{H}_D$ можно рассматривать по теории возмущений первого порядка, оставив в нем только член A. В случае $|g_1-g_2|\beta_N H \lesssim E_D$ первый порядок теории возмущений для $\mathscr{H}_D$ означает точное решение гамильтониана (7.1), в котором учитываются только члены A и B.

7.3. Уровни энергии и спектр ЯМР для двух протонов

Рассмотрим решение исходного гамильтониана (7.1) на примере двух протонов. Пусть спины эквивалентны ($g_1 = g_2 = g_N$). В (7.7) оставляем только слагаемые A и B. Тогда гамильтониан (7.1) записывается в виде

$$
\mathscr{H} = -g_N\beta_N H(I_{1z} + I_{2z}) + g_N^2\beta_N^2\left[\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3}\right]\{I_{1z}I_{2z} - \tfrac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})\}. \qquad (7.9)
$$

Легко убедиться, что как дипольная часть этого гамильтониана, так и весь он целиком диагонализуются в базисе волновых функций

$$
\begin{aligned}
&|t_1\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \qquad (7.10)\\
&|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad |s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle), \\
&|t_{-1}\rangle = |\beta\beta\rangle.
\end{aligned}
$$

Это волновые функции триплетного и синглетного состояний системы двух ядерных спинов. Для краткости введем обозначение $g_N\beta_N\dfrac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} = \Delta$. Тогда энергии разных состояний (7.10) получаются из решения (7.9) в виде

$$
\begin{aligned}
&|t_1\rangle, && g_N\beta_N(-H + \tfrac{1}{4}\Delta), \\
&|t_0\rangle, && -\tfrac{1}{2}g_N\beta_N\Delta, \qquad (7.11)\\
&|t_{-1}\rangle && g_N\beta_N(H + \tfrac{1}{4}\Delta), \\
&|s\rangle && 0
\end{aligned}
$$

Переменное магнитное поле H_1 индуцирует переходы только между состояниями $|t_1\rangle$ и $|t_0\rangle$ и между $|t_0\rangle$ и $|t_{-1}\rangle$, так как матричные элементы у оператора I_x только для этих переходов отличны от нуля. Поэтому спектр ЯМР должен состоять из двух линий с частотами

$$h\nu_{0,-1} = g_N\beta_N(H + \frac{3}{4}\Delta),$$
$$h\nu_{0,1} = g_N\beta_N(H - \frac{3}{4}\Delta). \qquad (7.12)$$

Если эксперимент проводится при постоянной частоте ν_0 и развертке магнитного поля, как это обычно имеет место в ЯМР широких линий, то резонанс наблюдается при двух следующих значениях поля:

$$H = \frac{h\nu_0}{g_N\beta_N} \pm \frac{3}{4}\Delta. \qquad (7.13)$$

Спектр ЯМР имеет вид дублета (рис. 17).

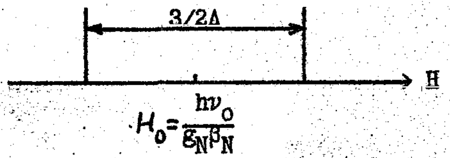


Рис. 17

Такие дублеты типичны для кристаллогидратов. Из положения резонансных линий в экспериментах в монокристаллах можно найти $\frac{1}{r^3}$ и направление связи относительно кристаллографических осей. При этом достигается примерно такая же точность, что и в рентгеноструктурном анализе.

7.4. Метод моментов

Полностью разрешенные линии в ЯМР твердого тела удается получить только в относительно редких случаях. Если в молекуле имеется три или более протонов, число линий в спектре резко увеличивается (каждый протон количество линий удваивает). Линии к тому же оказываются уширены из-за взаимодействия с ядрами матрицы. Это приводит к ухудшению разрешения. В поликристаллах спектр часто представляет собой одну широкую линию без всяких

особенностей. Но и в этих случаях возможны структурные исследования методом ЯМР. Для этого используется метод моментов.

Пусть имеем записанный по полю спектр $f(H)$. Моментом порядка n называется интеграл

$$M_n = \int_0^\infty (H-H_0)^n f(H)dH. \qquad (7.14)$$

Причем $f(H)$ нормируется так, чтобы момент нулевого порядка $M_0 = 1$, а H_0 выбирается из условия $M_1 = 0$, т.е. получается, что H_0 – центр тяжести спектра.

Структурную информацию извлекают из величины второго момента. Вернемся к случаю двух протонов в молекуле (или единичной ячейке кристалла). Из (7.13) следует, что $f(H)$ можно записать в виде

$$f(H) = \frac{1}{2}\delta\left[H-H_0+\frac{3}{4}\Delta\right] + \frac{1}{2}\delta\left[H-H_0-\frac{3}{4}\Delta\right]. \qquad (7.15)$$

δ-Функция означает, что линии бесконечно узкие. В этом приближении пренебрегается взаимодействие с ядрами других ячеек и другими источниками уширения (о чем будет сказано в ч. II). Тогда подстановка (7.15) в (7.14) и замена Δ его значением дает

$$M_2 = \frac{9}{16} g_N^2 \beta_N^2 \frac{(1-3\cos^2\theta)^2}{r^6}. \qquad (7.16)$$

Обобщением этой формулы на случай произвольного спина I и N идентичных ядер в элементарной ячейке (в рассмотренном примере N = 2), с учетом также взаимодействия со всеми остальными ядрами в кристалле, является формула Ван-Флека. Приводим ее без вывода:

$$M_2 = \frac{3}{4} g_N^2 \beta_N^2 I(I+1) \frac{1}{N}\sum_{j,k} \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}. \qquad (7.17)$$

Суммирование производится по каждому ядру j в элементарной ячейке и по всем соседним ядрам в кристалле (включая ядра в этой же ячейке).

В веществе могут присутствовать и ядра другого сорта I'. Вклад их во второй момент аддитивен, но величина вклада меньше в

4/9 раза, так как спины неэквивалентны:

$$M_2' = \frac{1}{3} g_N^2 \beta_N^2 \, I'(I'+1) \, \frac{1}{N} \sum_{j,f} \frac{(1-3\cos^2\theta_{jf})^2}{r_{jf}^6}. \qquad (7.18)$$

В поликристалле $(3\cos^2\theta-1)^2$ заменяется своим средним значением 4/5.

Метод моментов является полезным методом изучения структуры молекул. Его удобно применять, если имеются две или более предполагаемых структуры. Для каждой тогда делается расчет второго момента, результат сопоставляется с экспериментом. Примером может служить исследование структуры твердых моногидратов кислот, таких как $HNO_3 \cdot H_2O$, $(COOH)_2 \cdot H_2O$ и т.д. Можно предполагать, что они кристаллизуются либо как кристаллогидраты, либо как оксониевые соли (содержат H_3O^+). В первом случае число ядер в элементарной ячейке N = 2, во втором N = 3 (протоны в ионе H_3O^+ образуют равносторонний треугольник). Измерение величины 2-го момента показало, что щавелевая кислота, например, является истинным кристаллогидратом.

Величина M_2 уменьшается при молекулярном движении из-за усреднения диполь-дипольного взаимодействия. В поликристалле бензола при температуре T < 90 K второй момент M_2 = 9,7 гс^2. Выше 90 K M_2 скачком уменьшается до 1,6 гс^2. Причиной этого является размораживание вращения молекулы бензола вокруг оси симметрии 6-го порядка. Таким образом, методом моментов можно получать информацию также и о динамике молекул.

7.5. Вращение образца под магическим углом

Диполь-дипольное взаимодействие из-за значительного уширения линий маскирует другие взаимодействия спинов. Поэтому были разработаны разные способы его уменьшения. Среди них один из важнейших - вращение образца.

Рассмотрим два произвольных ядра (i и j), находящихся в твердом теле на фиксированном расстоянии r_{ij} друг от друга. Как следует из (7.9), диполь-дипольное взаимодействие между ними пропорционально угловому множителю $(1-3\cos^2\theta_{ij})$. Этот множитель изменяется при вращении. В результате диполь-дипольное взаимодействие может усредняться. Как мы сейчас увидим, при

определенном выборе угла между осью вращения и магнитным полем можно добиться полного усреднения диполь-дипольного взаимодействия одновременно для всех ядер в образце.

Будем использовать следующую систему координат. Ее начало поместим в место расположения ядра i. Ось Z выберем по направлению оси вращения Ω. Оси X и Y выберем таким образом, чтобы вектор магнитного поля H лежал в плоскости xz, т.е. H = H(sinα, 0, cosα) (рис. 18).

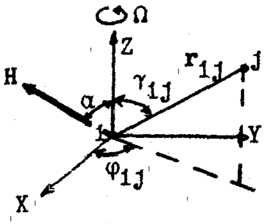


Рис. 18

Радиус-вектор $\mathbf{r}_{ij}$ имеет в этой системе компоненты

$$\mathbf{r}_{ij} = r_{ij}(\sin\gamma_{ij}\cos\varphi_{ij}, \ \sin\gamma_{ij}\sin\varphi_{ij}, \ \cos\gamma_{ij}). \qquad (7.19)$$

Так как образец вращается, то

$$\varphi_{ij} = \Phi_{ij} + \Omega t, \qquad (7.20)$$

где Φ_{ij} - некоторые начальные фазы, характеризующие взаимное расположение ядер в образце. Углы α и γ_{ij} при вращении не изменяются. Нас интересует усреднение величины $(1-3\cos^2\theta_{ij})$. Так как

$$\cos\theta_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{H}}{r_{ij}H} = \sin\gamma_{ij}\cos\varphi_{ij}\sin\alpha + \cos\gamma_{ij}\cos\alpha, \qquad (7.21)$$

то

$$1-3\cos^2\theta_{ij} = 1-3\sin^2\gamma_{ij}\cos^2\varphi_{ij}\sin^2\alpha - 3\cos^2\gamma_{ij}\cos^2\alpha - $$
$$- 6\sin\gamma_{ij}\cos\varphi_{ij}\sin\alpha\cos\gamma_{ij}\cos\alpha. \qquad (7.22)$$

Для фаз, меняющихся линейно по времени,

$$\overline{\cos\varphi_{ij}} = 0, \qquad \overline{\cos^2\varphi_{ij}} = \frac{1}{2}. \qquad (7.23)$$

Отсюда имеем

$$\overline{1-3\cos^2\theta_{ij}} = -\frac{1}{2}(1-3\cos^2\alpha)(1-3\cos^2\gamma_{ij}). \qquad (7.24)$$

Видно, что если $1-3\cos^2\alpha = 0$, то (7.24) усредняется до нуля. Это означает усреднение диполь-дипольного взаимодействия для всех ядер в образце независимо от их взаимных расстояний и ориентаций.

Угол α, определяемый из условия $1-3\cos^2\alpha = 0$, называется магическим.

Технически вращение образца вызывается путем продувания струи сжатого воздуха. На образец при этом одевается специальная турбинка.

Второй и четвертый члены правой части (7.22) вызывают гармоническую модуляцию гамильтониана (соответственно с частотами 2Ω и Ω). Результатом этого является возникновение по обеим сторонам резонансной линии дополнительных линий (боковых полос) на частотах, кратных Ω. Ими можно пренебречь, если $\Omega >> E_D/\hbar$. На практике, однако, достичь этого трудно,так как технически достижимые частоты вращения (порядка нескольких килогерц) оказываются сравнимы с дипольным уширением. Поэтому полного сужения линий таким путем достичь не удается. Тем не менее данный метод уменьшения диполь-дипольного взаимодействия нашел в настоящее время широкое применение. На английском языке для этого метода используется сокращенное название MAS (Magic Angle Spinning).

8. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

8.1. Квадрупольный момент в электростатике

Ядра со спином $I>1/2$ имеют квадрупольный момент. Этот момент взаимодействует с градиентом электрического поля, создаваемого в месте нахождения ядра электронами. Такое взаимодействие называется квадрупольным. Оно приводит к расщеплению энергетических уровней ядра, которое может оказывать значительное влияние на спектры магнитного резонанса. Возможен также резонанс на чисто квадрупольных переходах – ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР).

Понятие квадрупольного момента возникает еще в классической электростатике. Пусть имеется система зарядов во внешнем неоднородном постоянном электрическом поле. Потенциальная энергия зарядов в этом поле есть

$$U = \sum_n e_n \varphi(\mathbf{r}_n), \qquad (8.1)$$

где e_n - заряд с номером n, $\varphi(\mathbf{r}_n)$ - потенциал в точке нахождения $\mathbf{r}_n$ этого заряда. Начало системы координат выберем где-то внутри системы. Будем считать, что поле в пределах системы зарядов меняется слабо. Разлагаем (8.1) в ряд по степеням $\mathbf{r}_n$

$$U = U^{(0)} + U^{(1)} + U^{(2)} + \ldots, \qquad (8.2)$$

где член нулевого порядка отвечает взаимодействию суммарного заряда с потенциалом в начале координат

$$U^{(0)} = \varphi_0 \sum_n e_n , \qquad (8.3)$$

член первого порядка - взаимодействию дипольного момента системы зарядов с электрическим полем в начале координат

$$U^{(1)} = \mathrm{grad}\,\varphi_0 \cdot \sum_n e_n \mathbf{r}_n , \qquad (8.4)$$

а член второго порядка - квадрупольному взаимодействию зарядов с градиентом электрического поля в начале координат

$$U^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_n e_n x_n^\alpha x_n^\beta \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}. \qquad (8.5)$$

Повторяющиеся индексы α и β здесь - суммирование.

Квадрупольное взаимодействие важно в том случае, если первые два члена в (8.2) малы или вообще равны нулю. Именно так обстоит дело с электростатическим взаимодействием ядер с создаваемым электронами электрическим полем. Действительно, потенциал в месте нахождения ядра всегда можно выбрать равным нулю. Известно также, что дипольный момент ядер равен нулю. Тогда остается только квадрупольное взаимодействие.

Для вторых производных потенциала в начале координат в (8.5) будем использовать обозначение

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2\varphi_0}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}. \qquad (8.6)$$

Они образуют симметричный действительный тензор $\hat{V}$. Будем считать, что в начале координат выполняется уравнение Лапласа $\Delta\varphi = 0$. Тогда след тензора $\hat{V}$ равен нулю.

Всего имеется шесть независимых величин $\sum\limits_n e_n x_n^\alpha x_n^\beta$. Введем симметричный тензор $\hat{Q}$ с компонентами, определяемыми из

$$eQ_{\alpha\beta} = \sum_n e_n(3x_n^\alpha x_n^\beta - \delta_{\alpha\beta}r_n^2), \qquad (8.7)$$

где e - заряд электрона. След этого тензора равен нулю:

$$Q_{\alpha\alpha} = 0. \qquad (8.8)$$

Этот тензор поэтому имеет всего пять независимых компонент. Тогда с учетом уравнения Лапласа поправку второго порядка (8.5) можно записать в виде

$$E_Q \equiv U^{(2)} = \frac{1}{6}\, eQ_{\alpha\beta}V_{\alpha\beta}. \qquad (8.9)$$

Тензор $\hat{Q}$ называется тензором квадрупольного момента. Можно показать, что при равных нулю полном заряде системы и ее дипольном моменте тензор квадрупольного взаимодействия не зависит от выбора начала координат. Отметим также, что компоненты тензора $\hat{Q}$ отличны от нуля только для сферически несимметричного

распределения зарядов.

В системе главных осей тензора $\hat{V}$ (обозначим их X', Y', Z') отличны от нуля только диагональные элементы $V_{x'x'}$, $V_{y'y'}$ и $V_{z'z'}$. Путем несложных преобразований с учетом того, что след обоих тензоров равен нулю, из (8.9) можно получить

$$E_Q = \frac{1}{4}(V_{z'z'}eQ_{z'z'} + (V_{x'x'} - V_{y'y'})\frac{e}{3}(Q_{x'x'} - Q_{y'y'})). \qquad (8.10)$$

Обычно вводятся два параметра q и η, называемые соответственно градиентом поля и параметром асимметрии:

$$eq = V_{z'z'}, \qquad \eta = \frac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}}. \qquad (8.11)$$

В этих обозначениях энергия квадрупольного взаимодействия записывается в виде

$$E_Q = \frac{e^2q}{4}(Q_{z'z'} + \eta\,\frac{1}{3}(Q_{x'x'} - Q_{y'y'})). \qquad (8.12)$$

Тензор $\hat{Q}$ также можно привести к главным осям, которые обозначим как X, Y и Z. Будем рассматривать случай аксиальной симметрии (именно так для ядер), $Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2}Q_{zz}$, (последнее равенство следует из (8.8)). При этом величина $Q \equiv Q_{zz}$ называется квадрупольным моментом. Тогда можно написать

$$E_Q = \frac{1}{6}e\left[-\frac{1}{2}Q_{zz}V_{xx} - \frac{1}{2}Q_{zz}V_{yy} + Q_{zz}V_{zz}\right] = \frac{1}{4}\,eQ\,V_{zz}. \qquad (8.13)$$

Здесь мы опять учли, что $\Delta\varphi = 0$.

Рассмотрим подробно случай, когда электрическое поле аксиально симметрично ($\eta = 0$). Можно считать, что оси Y и Y' обеих систем координат совпадают. Действительно, если это не так, то вращением какой-либо из систем координат вокруг осей Z или Z' соответственно их можно совместить (такое вращение ни на что не влияет из-за аксиальной симметрии обоих тензоров). Тогда обе системы координат отличаются вращением вокруг оси Y(Y') на угол θ:

$$z' = z\cos\theta + x\sin\theta,$$
$$x' = -z\sin\theta + x\cos\theta, \qquad (8.14)$$
$$y' = y.$$

Выразим в (8.13) V_{zz} через переменные x', y' и z' согласно (8.14). С учетом того, что величина $V_{x'z'} = 0$ в используемой системе координат, имеем

$$V_{zz} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = V_{z'z'}\cos^2\theta + V_{x'x'}\sin^2\theta. \qquad (8.15)$$

Далее из аксиальной симметрии тензора $\hat{V}$ и из того, что $\Delta\varphi = 0$, следует, что $V_{x'x'} = V_{y'y'} = -\frac{1}{2} V_{z'z'}$. Тогда (8.15) дает

$$V_{zz} = \frac{1}{2} V_{z'z'}(3\cos^2\theta - 1), \qquad (8.16)$$

и для энергии квадрупольного взаимодействия (8.13) в этом случае будем иметь

$$E_Q = \frac{1}{8} Q\, e^2q(3\cos^2\theta - 1). \qquad (8.17)$$

8.2. Гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем

Для описания ядерных квадрупольных эффектов необходимо совершить переход к квантовой механике. Единственным вектором, характеризующим ядро, является вектор спина I. Поэтому тензор квадрупольного момента должен быть составлен из компонент спина I_α. Чтобы найти вид этого тензора, надо исходить из аналогии с классическим выражением (8.7). Это означает, что при преобразовании системы координат искомый квантовомеханический тензор должен преобразовываться так же, как и (8.7), что этот тензор должен быть симметричным и его след должен равняться нулю (8.8). Единственным тензором, удовлетворяющим этим условиям, является тензор с компонентами

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{Q}{I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - I^2\delta_{\alpha\beta} \right\}. \qquad (8.18)$$

Константа Q в этом выражении называется квадрупольным моментом ядра. Она имеет следующий смысл. Пусть ядро находится в состоянии $|m\rangle$ с определенной проекцией спина на ось Z. Тогда Q_{zz} имеет определенное квантовомеханическое значение

$$Q_{zz} = \frac{Q}{I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)). \qquad (8.19)$$

Отсюда видно, что Q равно максимально возможному значению Q_{zz}, которое достигается при m = I. Отметим, что в указанном состоянии определенные значения имеют также компоненты Q_{xx} и Q_{yy}, а сам тензор диагонален.

Также отметим, что для спина I = 0 и I = 1/2 среднее значение спинового оператора в (8.18) равно нулю. Это находится в согласии с тем, что квадрупольным моментом обладают только ядра с $I \geq 1$ (п. 1.3).

Из (8.12) и (8.18) можно сделать вывод, что гамильтониан квадрупольного взаимодействия в системе главных осей тензора $\hat{V}$ имеет вид

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\{(3I_{z'}^2 - I(I+1)) + \eta(I_{x'}^2 - I_{y'}^2)\}. \qquad (8.20)$$

В случае аксиальной симметрии электрического поля молекулы энергия квадрупольного взаимодействия ядра с этим полем определяется выражением, аналогичным классическому (8.17):

$$E_Q = \frac{1}{8}e^2qQ\, \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}(3\cos^2\theta - 1). \qquad (8.21)$$

Здесь θ есть угол между направлением оси квантования ядерного спина и осью аксиальной симметрии электрического поля.

8.3. Уровни энергии ядра в нулевом магнитном поле

Квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению уровней и в отсутствие магнитного поля. Рассмотрим это подробно для случая, когда электрическое поле молекулы аксиально симметрично. В отсутствие поля единственным выделенным направлением является данная ось симметрии. Поэтому в (8.21) можно считать, что θ = 0.

Обозначим для краткости $\Delta E = \frac{3}{4}eqQ\cdot\frac{1}{I(2I-1)}$. Система уровней имеет различный вид в зависимости от того, является ли спин I целым или полуцелым (рис. 19).

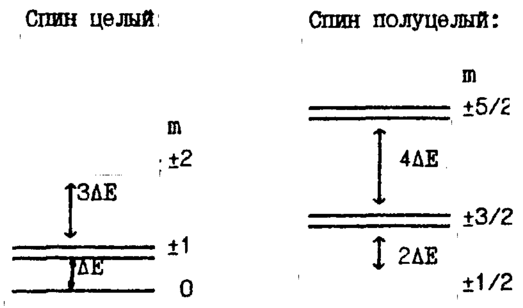


Рис. I9

Уровни вырождены по знаку квантового числа m. Наложение магнитного поля это вырождение снимает.

Отметим, что в отсутствие магнитного поля все уровни для полуцелого спина вырождены. (Для целого же спина один из уровней (m = 0) невырожден.) Этот результат является частным проявлением известной в квантовой механике весьма общей теоремы Крамерса: вырождение системы с полуцелым угловым моментом не может быть полностью снято электрическим полем.

Переходы между показанными на рис. I9 уровнями под воздействием осциллирующего поля соответствуют "чисто квадрупольному резонансу". Для ядер, спин которых равен I (например ^{14}N) или 3/2 (^{35}Cl), наблюдается только одна линия. При спине I = 5/2 (^{127}I) в спектре присутствуют две линии.

При наложении магнитного поля вырождение уровней снимается. Линии квадрупольного резонанса при этом расщепляются.

8.4. Спектр в сильном магнитном поле

В сильном поле, когда $g\beta H \gg eqQ$, спин ядра квантуется на направление магнитного поля. Гамильтониан при аксиальной симметрии электрического поля имеет вид (ср. с (8.2I))

$$\mathcal{H} = -g_N\beta_N H I_z + \frac{1}{8}e^2qQ\,(3\cos^2\theta - 1)\,\frac{3I_z^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}. \qquad (8.22)$$

Правилами отбора разрешены переходы $m \to m\pm1$. Частота для перехода $m \to m-1$, как это можно получить из (8.22), определяется выражением

$$h\nu = g_N\beta_N H - \frac{3}{8}e^2qQ(3\cos^2\theta-1)\cdot\frac{2m-1}{I(2I-1)} \qquad (8.23)$$

Как видно из этого выражения, в спектре имеется всего 2I линия. Расщепление между линиями одинаково и зависит от ориентации образца точно так же, как расщепление линий ЯМР за счет диполь-дипольного взаимодействия (п. 7.3).

8.5. Применение ЯКР

Из частот квадрупольных переходов определяют параметр e^2qQ. Если известен квадрупольный момент ядра Q (см. табл. I) то из этих данных можно найти градиент электрического поля электронов на ядрах eq.

Величина градиента электрического поля на ядрах зависит от ионности связи, что делает ЯКР удобным инструментом измерения степени ионности. Рассмотрим для примера ЯКР на ядрах хлора в хлоридах KCl и ICl. По причине большой полярности связи KCl можно представить в виде двух отдельных ионов K^+ и Cl^-. Ион Cl^- имеет полностью заполненную электронную оболочку, что означает сферическую симметрию электронного облака. Из симметрии следует, что на ядре Cl градиент электрического поля равен нулю. В ICl связь образуется за счет перекрывания электронных облаков между атомами I и Cl. Поэтому распределение электронной плотности на оси, соединяющей атомы, существенно разное по разные стороны от атома Cl. Это приводит к градиенту электрического поля $eq \neq 0$ вдоль этой оси и соответственно к квадрупольному расщеплению уровней.

Другим примером является изучение дефектов в твердом теле. В кубической решетке в точке нахождения ядер градиент электрического поля равен нулю из-за симметрии. Поэтому квадрупольное расщепление отсутствует. Дефекты наводят поле, что приводит к появлению расщепления и позволяет делать выводы о природе и свойствах этих дефектов.

Имеется немало других примеров, когда применение ЯКР оказывается весьма полезным. В настоящее время метод нашел широкое применение в изучении структуры и свойств вещества.

9. ЭПР РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

9.1. Свободные радикалы в твердых телах

В органических молекулах, как уже отмечалось, все электронные спины в подавляющем большинстве случаев спарены между собой. О некоторых исключениях пойдет речь в разд. 10. При разрыве химических связей возникают свободные радикалы. Связь может быть разорвана в результате воздействия жесткого излучения: ультрафиолетового света, рентгеновских и γ-лучей и др. Свободные радикалы являются обычно весьма реакционноспособными и могут вступать в различные вторичные реакции, в том числе и в реакции взаимной рекомбинации. Если образование радикалов происходит в твердом теле, то реакция рекомбинации по причине ограниченной подвижности может быть затруднена и радикалы могут оказаться весьма стабильными.

Например, при облучении уксусной кислоты CH_3COOH γ-лучами образуются и стабилизируются при температуре кипения жидкого азота (77 К) радикалы $\dot{C}H_3$, $\dot{C}H_2COOH$, CH_3COOH^- (и непарамагнитный катион-радикал $CH_3COOH_2^+$). Облучение щелочно-галоидных кристаллов приводит к образованию F-центров - электронов, захваченных анионными вакансиями, и т.д. Интересным примером является накопление свободных радикалов в ископаемых археологических объектах под воздействием естественного фонового облучения. Измерение концентрации радикалов в этом случае открывает возможность датирования этих объектов.

Исключительно важным примером образования свободных радикалов под воздействием света является процесс фотосинтеза растений. Промежуточным продуктом здесь является катион-радикал молекулы хлорофилла и другие парамагнитные частицы. При изучении этого процесса методом ЭПР стандартным приемом является охлаждение образца до низких температур с целью стабилизации получающихся радикалов.

Свободные радикалы в твердых телах могут также существовать в виде определенных дефектов структуры. Например, такие дефекты есть в полисопряженных ароматических соединениях. Последние присутствуют в природных углях, черноземе почв, синтетических полисопряженных полимерах типа полиацетилена и др.

В последнее время широкое распространение получило использование специально синтезированных стабильных свободных радикалов: спиновых зондов и меток. Эти радикалы часто привлекаются для исследования структуры полимеров и биологических объектов. Подвижность молекул в этих системах обычно ограничена и спектры ЭПР близки к твердотельным.

9.2. Тензор СТВ

Во всех радикалах органического происхождения присутствуют магнитные ядра, например протоны. Со спинами этих ядер взаимодействует электронный спин. Об этих взаимодействиях, называемых сверхтонкими, уже шла речь, когда мы рассматривали ЭПР в жидкости (п. 2.1). В твердом теле основное отличие заключается в том, что здесь существенным наряду с контактным СТВ является также и анизотропное диполь-дипольное СТВ (2.1)

$$\mathcal{H}_D = -g\beta g_N\beta_N \left\langle \left\{ \frac{\mathbf{S}\,\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\,\mathbf{r})(\mathbf{I}\,\mathbf{r})}{r^5} \right\} \right\rangle,$$

где угловые скобки означают усреднение по волновой функции электрона. Представим $\mathcal{H}_D$ в тензорном виде

$$\mathcal{H}_D = \mathbf{S}\,\hat{D}\,\mathbf{I}, \tag{9.1}$$

где компоненты тензора $\hat{D}$ имеют вид

$$D_{ij} = -\frac{g\beta g_N\beta_N}{r^3}\left\langle \left(\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{r^2} \right) \right\rangle, \tag{9.2}$$

здесь $x_{i,j}$ - декартовые компоненты радиус-вектора $\mathbf{r}$. Отметим, что тензор (9.2) действительный и симметричный и его след равен нулю.

Будем для простоты рассматривать случай, когда неспаренный электрон взаимодействует только с одним ядром. Спин-гамильтониан этой системы включает зеемановские члены для электрона и ядра и члены, соответствующие анизотропному и изотропному СТВ. Оба типа СТВ можно объединить и представить гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + \mathbf{S}\hat{T}\mathbf{I} - g_N\beta_N\mathbf{H}\mathbf{I}, \tag{9.3}$$

где введен новый тензор $\hat{T}$ с компонентами

$$T_{ij} = a\,\delta_{ij} + D_{ij}. \tag{9.4}$$

Этот тензор называется тензором СТВ.

Отметим, что в твердом теле g-фактор также является анизотропным тензором (разд. II). Здесь мы, однако, ограничимся изучением проявления анизотропного СТВ в спектрах ЭПР и будем считать g-фактор скаляром. Данное приближение вполне применимо к органическим радикалам, в которых неспаренный электрон сосредоточен в основном на атомах углерода.

Диполь-дипольное взаимодействие электрона с α-протонами по величине одного порядка с контактным. Для β-протонов основной вклад в СТВ дает контактное взаимодействие, диполь-дипольное на порядок его меньше. Для удаленных ядер (например, ядер в окружающих молекулах) ситуация опять меняется. Если спиновая плотность на соседние молекулы не перераспределяется, то контактный член близок к нулю и основной вклад в тензор СТВ начинает вносить дальнодействующее диполь-дипольное СТВ.

9.3. Уровни энергии и частоты переходов

Уровни энергии гамильтониана (9.3) ищем по теории возмущений, считая, что невозмущенный гамильтониан есть $\mathcal{H}_0 = g\beta HS_z$ (поле, как обычно, направлено вдоль оси Z). Оператор возмущения $\mathcal{V}$ соответствует сумме второго и третьего членов в правой части (9.3). Собственные функции $\mathcal{H}_0$ есть $|m_S m_N\rangle$. Для $\mathcal{H}_0$ имеется вырождение по величине проекции ядерного спина m_N. Далее для определенности будем рассматривать случай, когда ядро является протоном, т.е. $I = 1/2$. Для каждой из пар состояний $|m_S\alpha_N\rangle$ и $|m_S\beta_N\rangle$ (для одной пары $m_S = 1/2$, для другой $m_S = -1/2$) имеем секулярное уравнение теории возмущений

$$\begin{array}{c|cc} & |m_S\alpha_N\rangle & |m_S\beta_N\rangle \\ \langle m_S\alpha_N| & \frac{1}{2} m_S T_{zz} - \frac{1}{2} g_N\beta_N H - \Delta E & \frac{1}{2} m_S T_{zx} - \frac{1}{2} i m_S T_{zy} \\ \langle m_S\beta_N| & \frac{1}{2} m_S T_{zx} + \frac{1}{2} i m_S T_{zy} & \frac{1}{2} m_S T_{zz} + \frac{1}{2} g_N\beta_N H - \Delta E \end{array} = 0. \qquad (9.5)$$

Решения имеют вид

$$m_S = 1/2: \quad \Delta E_{1,2} = \pm R_-, \qquad m_S = -1/2: \quad \Delta E_{3,4} = \pm R_+, \qquad (9.6)$$

где

$$R_{\pm} = \frac{1}{4}\left\{T_{zx}^2 + T_{zy}^2 + (T_{zz} \pm 2g_N\beta_N H)^2\right\}^{1/2}. \qquad (9.7)$$

Это решение можно получить несколько иначе. Оператор возмущения можно записать в "усеченном" виде, если удерживать в нем только члены, которые дают ненулевые матричные элементы в (9.5):

$$\mathcal{V} = S_z(T_{zx}I_x + T_{zy}I_y + T_{zz}I_z) - g_N\beta_N H\, I_z. \qquad (9.8)$$

Его можно представить в виде

$$\mathcal{V} = -g_N\beta_N \mathbf{h}_{\pm}\mathbf{I}, \qquad (9.9)$$

где введено эффективное магнитное поле, действующее на ядро:

$$\mathbf{h}_{\pm} = -\frac{1}{g_N\beta_N}\left(\pm\frac{1}{2}T_{zx},\ \pm\frac{1}{2}T_{zy},\ \pm\frac{1}{2}T_{zz} - g_N\beta_N H\right), \qquad (9.10)$$

а знак $\pm$ соответствует знаку m_S. Условно электронный и ядерный спины и поле $\mathbf{h}_{\pm}$ изображены на рис. 20.

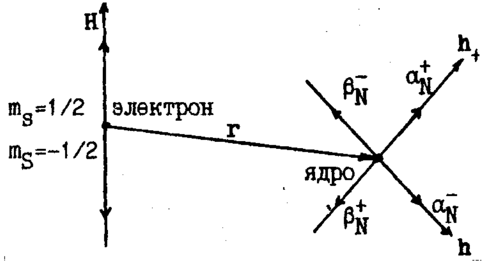


Рис. 20

Величина этого поля $|\mathbf{h}_{\pm}| = 2R_{\mp}/g_N\beta_N$. Полный гамильтониан тогда есть

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - g_N\beta_N \mathbf{h}_{\pm}\mathbf{I} \qquad (9.11)$$

Собственные функции этого гамильтониана есть $|\alpha\alpha_N^+\rangle$, $|\alpha\beta_N^+\rangle$, $|\beta\alpha_N^-\rangle$ и $|\beta\beta_N^-\rangle$, где верхние индексы $\pm$ у ядерных спиновых функций означают, что эти функции соответствуют состояниям с определенной проекцией ядерного спина на направления $\mathbf{h}_{\pm}$ (см. рис. 19). Собственные значения гамильтониана (9.11) равны $\pm\frac{1}{2}g\beta H \mp \frac{1}{2}g_N\beta_N|\mathbf{h}_{\pm}| = \pm\frac{1}{2}g\beta H \mp R_{\mp}$, что соответствует (9.6).

Графически решение выглядит следующим образом (рис. 20).

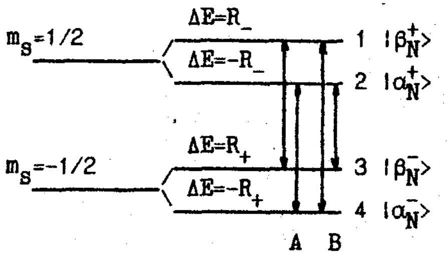


Рис. 2I

Похожую картину уровней мы имели для ЭПР в жидкости в аналогичном случае взаимодействия электрона с одним ядром (п. 2.2). Правилами отбора там было разрешено только 2 перехода в диапазоне ЭПР. В твердом теле это оказывается не так. Как будет показано ниже, между уровнями здесь возможны 4 перехода. Это является следствием изменения направления оси квантования для ядерного спина при электронных переходах (см. рис. 2I). Поэтому правило отбора $\Delta m_N = 0$ здесь уже не работает. Переходы можно разбить на две группы (А и В) в зависимости от того, меняется ли проекция ядерного спина на ось квантования (переходы В) или нет (переходы А).

Частоты переходов:

$$\left.\begin{aligned} \hbar\omega_{13} &= g\beta H - (R_+ - R_-) \\ \hbar\omega_{24} &= g\beta H + (R_+ - R_-) \end{aligned}\right\} \text{ группа А}$$

$$\left.\begin{aligned} \hbar\omega_{14} &= g\beta H + (R_+ + R_-) \\ \hbar\omega_{23} &= g\beta H - (R_+ + R_-) \end{aligned}\right\} \text{ группа В} \qquad (9.I2)$$

9.4. Интенсивности переходов

Определим косинус угла между направлениями h_+ и h_-:

$$\cos\theta = \frac{h_+ h_-}{h_+ h_-} = -\frac{R_+^2 + R_-^2 - g_N^2\,\beta_N^2\,H^2}{2R_+R_-} = \qquad (9.I3)$$

$$= -\frac{(T_{zx}^2 + T_{zy}^2 + T_{zz}^2 - 4g_N^2\,\beta_N^2\,H^2)}{\{[T_{zx}^2 + T_{zy}^2 + (T_{zz} - 2g_N\,\beta_N H)^2][T_{zx}^2 + T_{zy}^2 + (T_{zz} + 2g_N\beta_N H)^2]\}^{1/2}}.$$

Как отмечалось выше, при электронных переходах меняется направление h_+ на h_- и наоборот. После такого перехода ядерный спин должен квантоваться на новую ось. Вспомним теперь известный результат квантовой механики о вероятности различных проекций спина на некоторую ось, если он имеет определенную проекцию вдоль другой оси. Для угла θ между двумя осями и спина 1/2 вероятность для спина иметь одинаковые направления вдоль направлений осей есть $\cos^2\theta/2$, а вероятность иметь противоположные направления есть $\sin^2\theta/2$. Поэтому вероятность того, что ядерное спиновое состояние при электронном переходе не изменится, т.е. что α_N^+ перейдет в α_N^-, а β_N^+ в β_N^-, есть $\cos^2\theta/2$, а вероятность того, что изменится (α_N^+ перейдет в β_N^-, а β_N^+ в α_N^-), есть $\sin^2\theta/2$. Отметим, что в более общем виде этот результат представляется в виде следующего закона преобразования спиновых функций:

$$\begin{aligned} |\alpha_N^-\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}\,|\alpha_N^+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\,|\beta_N^+\rangle, \\ |\beta_N^-\rangle &= -\sin\frac{\theta}{2}\,|\alpha_N^+\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\,|\beta_N^+\rangle. \end{aligned} \qquad (9.14)$$

Из (9.13) получаем

$$\cos^2\theta/2 = \frac{-(R_+ - R_-)^2 + g_N^2\,\beta_N^2\,H^2}{4R_+R_-}, \qquad (9.15а)$$

$$\sin^2\theta/2 = \frac{(R_+ + R_-)^2 - g_N^2\,\beta_N^2\,H^2}{4R_+R_-}. \qquad (9.15б)$$

Отметим, что при изотропном СТВ $T_{zx} = T_{zy} = 0$. Отсюда $\cos\theta = -1$ (если $T_{zz}^2 > 4g_N^2\,\beta_N^2 H^2$) либо $\cos\theta = 1$ (для обратного неравенства), т.е. в этом случае θ равно π либо нулю. Это означает, что направление оси квантования для ядерного спина при изотропном СТВ не меняется.

Из сказанного следует, что интенсивности всех переходов даются выражениями

$$W_{13} \sim |\langle\beta_N^+|\beta_N^-\rangle|^2 = \cos^2\theta/2 = I_A$$
$$W_{24} \sim |\langle\alpha_N^+|\alpha_N^-\rangle|^2 = \cos^2\theta/2 = I_A \qquad \text{группа A}$$
$$W_{14} \sim |\langle\beta_N^+|\alpha_N^-\rangle|^2 = \sin^2\theta/2 = I_B \qquad (9.16)$$
$$W_{23} \sim |\langle\alpha_N^+|\beta_N^-\rangle|^2 = \sin^2\theta/2 = I_B \qquad \text{группа B}$$

Итак, спектр состоит из двух пар линий разной интенсивности, симметрично расположенных относительно центральной частоты γH (рис. 22).

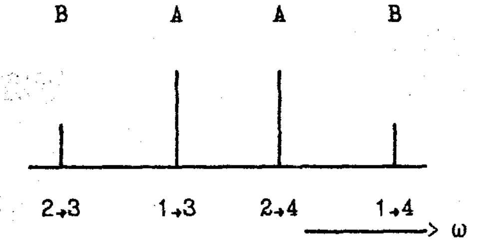


Рис. 22

Как мы видим, в твердом теле по сравнению с жидкостью число резонансных линий увеличивается. Другой особенностью ЭПР в твердом теле является зависимость резонансной частоты от ориентации радикала относительно магнитного поля. Такая зависимость следует из ориентационной зависимости компонент тензора СТВ T_{ij}. При экспериментах с монокристаллами это приводит к зависимости формы спектра от ориентации монокристалла. В поликристаллах и аморфных телах спектр ЭПР определяется усреднением по всем возможным ориентациям.

9.5. Предельный случай слабого СТВ

Рассмотрим предельный случай слабого СТВ, когда $|T_{ij}| \ll |g_N|\beta_N H$. Это неравенство обычно имеет место для взаимодействия неспаренного электрона с протонами окружающих молекул в органических матрицах. Разложение в ряд $R_\pm$ по параметру малости $T_{ij}/g_N\beta_N H$ (выкладки получаются очень громоздкие) приводит к результату

$$R_\pm \approx \frac{g_N\beta_N H}{2}\left(1 \pm \frac{T_{zz}}{2g_N\beta_N H} + \frac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{8g_N^2\,\beta_N^2\,H^2}\right). \qquad (9.17)$$

Интенсивности групп линий A и B даются в этом случае выражениями

$$I_A = 1 - \frac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{4g_N^2\,\beta_N^2\,H^2},$$
$$I_B = \frac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{4g_N^2\,\beta_N^2\,H^2}. \qquad (9.18)$$

Частоты переходов:

$$\text{A}\begin{cases} \hbar\omega_{13} = g\beta H - \dfrac{T_{zz}}{2}, \\ \hbar\omega_{24} = g\beta H + \dfrac{T_{zz}}{2}, \end{cases}$$
$$\text{B}\begin{cases} \hbar\omega_{14} = g\beta H + g_N\beta_N H + \dfrac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{8g_N\,\beta_N\,H}, \\ \hbar\omega_{23} = g\beta H - g_N\beta_N H - \dfrac{T_{zx}^2 + T_{zy}^2}{8g_N\,\beta_N\,H}. \end{cases} \qquad (9.19)$$

Спектр изображен на рис. 23.

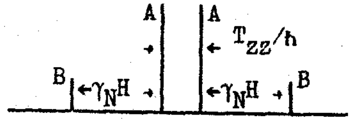


Рис. 23

Расщепления здесь указаны в единицах угловой частоты.

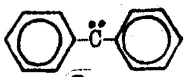
Две центральные линии в показанном спектре обычно не разрешаются (сливаются в одну). Важно отметить, что по обе стороны появляются две линии, отстоящие от центральной на расстоянии, примерно равное частоте ЯМР ядра в этом поле $\gamma_N H$. Эти линии называются сателлитными. Другое название – запрещенные линии. Такое название связано с тем, что в пределе изотропного СТВ, когда $T_{zx} = T_{zy} = 0$, эти линии исчезают, т.е. соответствующие переходы оказываются запрещенными. Интенсивность запрещенных линий в органических матрицах может быть весьма заметной, так как разные протоны из числа ближайших соседей дают вклад при одной и той же частоте, который, таким образом, суммируется.

10. ЭПР триплетных состояний

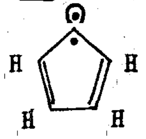
10.1. Триплетные органические молекулы

Триплетными называются молекулы, имеющие суммарный электронный спин S, равный единице. В отсутствие магнитного поля уровни энергии таких молекул трехкратно вырождены по спину, так как проекция спина m_S может равняться 1, 0 или -1. Отсюда происходит и название. Органические триплетные молекулы могут возникать различными путями. Наиболее распространенные из них перечислены ниже.

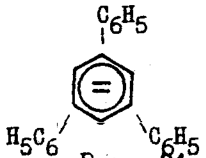
1. Есть органические молекулы, основное состояние которых триплетное. При низкой температуре эти молекулы стабильны, например



Дифенилметилен



Циклопентадиенилиден (один неспаренный электрон на π-орбите, другой - на σ-орбите).



Дианионы ароматических молекул

Рис. 24

2. В нестабильное триплетное состояние можно перевести многие ароматические молекулы (например, нафталин) путем возбуждения светом. При низких температурах время жизни этих состояний может быть довольно большим.

3. Радикалы, возникающие при облучении вещества, всегда образуются в виде пар из-за принципа неуничтожимости валентости (геминальные пары). В твердых телах эти пары могут быть стабильными и находиться как в синглетном состоянии (суммарный спин ноль), так и в триплетном. В некоторых случаях радикалы образуются в непосредственной близости друг от друга, и суммарный спин тогда оказывает существенное влияние на взаимодействие между ними (п. 10.2). Примером может служить следующая фотохимическая реакция:

$$Ph\text{-}CO_2\text{-}CO_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} \dot{P}h \quad (2CO_2) \quad \dot{C}H_3 .$$

4. Облучение жидкостей приводит часто к формированию короткоживущих радикальных пар, состоящих из молекул, находящихся в непосредственном контакте друг с другом. Подробнеее об этом будет говориться в ч. П.

5. Известен ряд синтезированных соединений, имеющих в своем составе два пространственно разделенных фрагмента, содержащих неспаренные электроны. Они стабильны в обычных условиях и называются бирадикалами.

Отметим, что синтезированы также стабильные органические полирадикалы, полный спин которых может существенно превышать единицу. Для таких систем может быть характерно явление ферромагнетизма (так называемый органический, или молекулярный ферромагнетизм).

10.2. Гамильтониан триплетного состояния

Гамильтониан системы из двух неспаренных электронов должен описывать диполь-дипольное и обменное взаимодействия между двумя электронными спинами. Для простоты не будем учитывать СТВ и будем рассматривать случай электронов с одинаковыми g-факторами. Тогда гамильтониан в магнитном поле

$$\mathscr{H} = g\beta H(S_1 + S_2) + \mathscr{H}_D + \mathscr{H}_{обм}, \qquad (10.1)$$

где второй член есть

$$\mathscr{H}_D = g^2\beta^2 \left\langle \left\{ \frac{S_1 S_2}{r^3} - \frac{3(S_1 \cdot r)(S_2 r)}{r^5} \right\} \right\rangle . \qquad (10.2)$$

Здесь r - вектор, соединяющий два электрона, а угловые скобки означают усреднение по пространственной волновой функции обоих электронов. Последний член в (10.1) есть известный из квантовой механики гамильтониан обменного взаимодействия

$$\mathscr{H}_{обм} = J\, S_1\, S_2 , \qquad (10.3)$$

где J - обменный интеграл. Обменное взаимодействие возникает как следствие принципа неразличимости частиц.

Введя полный спин системы $S = S_1 + S_2$, из (10.3) нетрудно получить, что обменное взаимодействие приводит к дополнительной энергии

$$E_{обм} = \tfrac{1}{2}J\{(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1))\} = \tfrac{1}{2}J\{(S(S+1) - \tfrac{3}{2}\} \qquad (10.4)$$

что означает различие в энергиях для триплетного и синглетного состояний. Эти два состояния другими членами гамильтониана (10.1) не смешиваются, поэтому их можно рассматривать отдельно. (Отметим, однако, что эти состояния смешиваются, если g-факторы двух частиц не совпадают или есть СТВ, о чем будет сказано в ч. II.) В данном разделе нас интересует только триплетное состояние (синглетное вообще непарамагнитно), поэтому $\mathcal{H}_{обм}$ можно в дальнейшем опустить.

Диполь-дипольное взаимодействие (10.2) представим в виде

$$\mathcal{H}_D = S_1 \hat{D} S_2, \tag{10.5}$$

где введен тензор $\hat{D}$ с компонентами

$$D_{ij} = g^2\beta^2 \left\langle \frac{r^2\delta_{ij} - 3x_i x_j}{r^5} \right\rangle, \tag{10.6}$$

где $x_{i,j}$ - декартовые координаты вектора $\mathbf{r}$. Это симметричный действительный тензор второго ранга. Путем ортогонального преобразования координат (поворота системы координат) можно перейти к главным осям тензора $\hat{D}$

$$\mathcal{H}_D = D^0_{xx}S_{1x}S_{2x} + D^0_{yy}S_{1y}S_{2y} + D^0_{zz}S_{1z}S_{2z}, \tag{10.7}$$

здесь D^0_{xx}, D^0_{yy} и D^0_{zz} - главные значения тензора. Отметим также, что из (10.6) следует, что $\mathrm{Sp}\hat{D} = 0$. Это означает, что $D^0_{xx} + D^0_{yy} + D^0_{zz} = 0$.

Теперь зададимся целью переписать (10.7) через оператор суммарного спина $\mathbf{S}$. Справедливо равенство

$$S_1 S_{2x} = \frac{1}{2} S_x^2 - \frac{1}{2} (S_{1x}^2 + S_{2x}^2). \tag{10.8}$$

Для y- и z-компонент имеют место точно такие же равенства. Поэтому (10.7) можно переписать в виде

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2}\left[D^0_{xx}S_x^2 + D^0_{yy}S_y^2 + D^0_{zz}S_z^2\right] - \frac{1}{2}\left[D^0_{xx}(S_{1x}^2+S_{2x}^2) + D^0_{yy}(S_{1y}^2+S_{2y}^2) + D^0_{zz}(S_{1z}^2+S_{2z}^2)\right]. \tag{10.9}$$

Покажем, что второй член в правой части (10.9) можно отбросить.

Легко убедиться, что

$$S_{1x}^2|m_1\rangle = \frac{1}{4}(S_{1+} + S_{1-})^2|m_1\rangle = \frac{1}{4}\,|m_1\rangle, \tag{10.10}$$

где m_1 - проекция первого спина на ось Z. Такой же результат получается при действии на $|m_1\rangle$ операторов S_{1y}^2 и S_{1z}^2. Поэтому

$$\left[D^0_{xx}S_{1x}^2 + D^0_{yy}S_{1y}^2 + D^0_{zz}S_{1z}^2\right]|m_1\rangle = \frac{1}{4}\left[D^0_{xx} + D^0_{yy} + D^0_{zz}\right]|m_1\rangle = 0. \tag{10.11}$$

Аналогичное равенство имеет место для второго спина. Отсюда получаем, что все матричные элементы второго члена правой части (10.9) равны нулю. Поэтому этот член действительно несуществен.

Оставшуюся част: гамильтониана принято записывать в виде

$$\mathcal{H}_D = -XS_x^2 - YS_y^2 - ZS_z^2, \tag{10.12}$$

где $X = -\frac{1}{2}D^0_{xx}$ и т.д.

Отметим, что из сравнения (10.7) и первого члена правой части (10.9) можно утверждать, что (ср. с (10.5))

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2}\, S\, \hat{D}\, S. \tag{10.13}$$

Так как сумма X, Y и Z должна быть равна нулю, имеются всего 2 независимые константы. Их принято вводить следующим образом:

$$D = -\frac{3}{2}Z, \qquad E = -\frac{1}{2}(X - Y). \tag{10.14}$$

Тогда $\mathcal{H}_D$ записывается в виде

$$\mathcal{H}_D = \left[DS_z^2 - \frac{1}{3}S^2\right] + E\left[S_x^2 - S_y^2\right]. \tag{10.15}$$

Отметим, что E, согласно (10.14), обращается в нуль при аксиальн.. симметрии системы.

Величина $\mathcal{H}_D$ часто оказывается сравнимой с зеемановским взаимодействием. Поэтому этот член в гамильтониане может приводить к переходам в стандартном диапазоне частот ЭПР и в отсутствие магнитного поля. По данной причине гамильтониан (10.15) часто называется гамильтонианом расщепления в нулевом поле.

В разд. II будет показано, что гамильтониан вида (10.15) может возникать также за счет спин-орбитального взаимодействия.

10.3. Уровни энергии и волновые функции

Гамильтониан рассматриваемой системы в магнитном поле можно теперь записать в виде (в системе главных осей тензора диполь-дипольного взаимодействия)

$$\mathcal{H} = g\beta HS + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S^2\right] + E\left[S_x^2 - S_y^2\right]. \qquad (10.16)$$

В качестве примера разберем случай, когда магнитное поле направлено вдоль оси Z используемой системы координат. Решение (10.16) будем искать в базисе волновых функций триплетного состояния

$$T_1 = \alpha\alpha,\quad T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha),\quad T_{-1} = \beta\beta. \qquad (10.17)$$

Для расчета матричных элементов необходимо убедиться, что

$$S_x^2 T_{\pm 1} = \frac{1}{2}T_1 + \frac{1}{2}T_{-1},\qquad S_y^2 T_{\pm 1} = \pm\frac{1}{2}T_1 \mp \frac{1}{2}T_{-1},$$
$$S_x^2 T_0 = S_y^2 T_0 = T_0. \qquad (10.18)$$

Действие операторов S_z^2 и S^2 на функции (10.17) очевидно. Тогда получаем, что матрица гамильтониана (10.16) в рассматриваемом базисе волновых функций имеет вид

	T_1	T_0	T_-
T_1	$g\beta H+\frac{1}{3}D$	0	E
T_0	0	$-\frac{2}{3}D$	0
T_{-1}	E	0	$-g\beta H+\frac{1}{3}D$

(10.19)

Для энергии будем использовать обозначение W, чтобы не путать с константой E в спин-гамильтониане. Для состояния T_0 энергия находится сразу:

$$W_0 = -\frac{2}{3}D. \qquad (10.20а)$$

Причем W_0 не зависит от H. Для нахождения двух других уровней энергии имеем матрицу размерности 2×2. Решая получающееся квадратное уравнение, получаем

$$W_\pm = \frac{1}{3}D \pm \sqrt{g^2\beta^2H^2+E^2}. \qquad (10.20б)$$

Введем безразмерную константу θ, определяемую равенством $\mathrm{tg}\,2\theta = \frac{E}{g\beta H}$. Тогда собственные волновые функции гамильтониана

$$\varphi_+ = \cos\theta\,|\alpha\alpha\rangle + \sin\theta\,|\beta\beta\rangle,$$
$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\beta\alpha\rangle = T_0, \qquad (10.21)$$
$$\varphi_- = \sin\theta\,|\alpha\alpha\rangle - \cos\theta\,|\beta\beta\rangle.$$

Причем φ_0 не зависит от H.

С увеличением магнитного поля, когда начинает выполняться условие $g\beta H \gg E$, имеем $\theta \approx 0$ и $\varphi_+ \approx T_1$, $\varphi_- \approx T_{-1}$, т.е. спин полностью квантуется вдоль H.

Рассмотрим подробно случай нулевого поля, H = 0. Тогда $\theta = \pi/4$. Из (10.20) следует, что уровни энергии имеют вид

$$W_+ = \frac{1}{3}D + E,\qquad W_0 = -\frac{2}{3}D,\qquad W_- = \frac{1}{3}D - E. \qquad (10.22)$$

Полученное расщепление называется расщеплением в нулевом поле. Собственные волновые функции при этом есть

$$\varphi_+ = \frac{\sqrt{2}}{2}|\alpha\alpha\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|\beta\beta\rangle \equiv -iT_y,$$
$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\beta\alpha\rangle \equiv T_z, \qquad (10.23)$$
$$\varphi_- = \frac{\sqrt{2}}{2}|\alpha\alpha\rangle - \frac{\sqrt{2}}{2}|\beta\beta\rangle \equiv -T_x.$$

Здесь введены новые обозначения T_x, T_y и T_z для собственных волновых функций гамильтониана в нулевом поле. Смысл таких обозначений состоит в том, что, если H направлено вдоль осей X, Y или Z, то собственными волновыми функциями, не зависящими от величины H, будут соответственно T_x, T_y или T_z.

10.4. Разрешенные переходы

При любом H для переходов между состояниями (10.21) имеем $S_{\pm} |\pm\rangle = \sqrt{2}\sin\theta |0\rangle$ и $S_{\mp} |\pm\rangle = \pm\sqrt{2}\cos\theta |0\rangle$. Отсюда следует, что при $H_1 \perp H$ разрешены только два перехода: между состояниями $|+\rangle$ и $|0\rangle$ и между $|-\rangle$ и $|0\rangle$. Энергии этих переходов $\sqrt{g^2\beta^2H^2+E^2} \pm D$.

Для триплетного состояния нафталина, например, D=0,1012 $см^{-1}$, E = −0,0141 $см^{-1}$ (ось Z молекулярной системы координат направлена перпендикулярно плоскости молекулы, ось X лежит в плоскости и направлена вдоль линии, соединяющей центры двух бензольных колец; главные значения тензора диполь-дипольного взаимодействия $X = 0{,}0478$ $см^{-1}$, $Y = 0{,}0196$ $см^{-1}$, $Z = -0{,}0675$ $см^{-1}$). При обычно используемой частоте спектрометра ЭПР $\nu = 10^{10}$ Гц (0,33 $см^{-1}$) резонанс имеет место в полях около 4600 и 2500 гс. Частоты этих переходов очень анизотропны. Это определяется тем, что X, Y и Z сильно отличаются друг от друга. Поэтому резонанс для триплетных молекул можно наблюдать хорошо только в монокристалле.

Особенностью ЭПР триплетных состояний является то, что здесь, в отличие от случая чисто зеемановского взаимодействия, разрешены переходы в параллельных полях, $H_1 \parallel H$ (ср. с п.I.4). Действительно, оператор S_z имеет ненулевой матричный элемент для переходов из состояния $|+\rangle$ в состояние $|-\rangle$ (равный $-\sin 2\theta$). Энергия этого перехода $2\sqrt{g^2\beta^2H^2+E^2}$, и происходит он приблизительно в половинном поле по сравнению с обычным резонансом. Этот переход значительно менее анизотропен, и его легко можно наблюдать в полиориентированных средах.

Если поле H произвольно ориентировано относительно главных осей, то волновые функции (10.21) смешиваются между собой. По этой причине становится возможным наблюдать переход в половинном поле и перпендикулярных полях H_1 и H, т.е. можно использовать для изучения этого перехода обычную конструкцию резонатора спектрометра ЭПР.

11. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И g-ФАКТОР В ЭПР

11.1. Поправки к гамильтониану электрона в магнитном поле

Для неспаренного электрона в магнитном поле до сих пор нами рассматривалось только зеемановское взаимодействие поля со спиновым магнитным моментом, описываемое членом в гамильтониане $g_e\beta HS$, где $g_e = 2{,}0023$ есть g-фактор свободного электрона: Для электронов в молекуле, как было показано в разд.5, более точное выражение для гамильтониана имеет вид (5.12)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{e\hbar}{2mc} HL + U + g_e\beta HS. \qquad (11.1)$$

По сравнению с (5.12) здесь добавлен член $g_e\beta HS$, так как речь теперь идет о неспаренном электроне. Из (11.1) видно, что с магнитным полем взаимодействует также орбитальный момент L. Ранее мы это взаимодействие не учитывали, так как $\langle L\rangle = 0$ для молекул в основном состоянии (п. 1.1). Но член βHL, как уже было показано в п. 5.2, необходимо учитывать в высших порядках теории возмущений. Это и будет проделано в данном разделе.

Перепишем (11.1) в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \beta (L + g_eS) H, \qquad (11.2)$$

где $\mathcal{H}_0$ – часть гамильтониана, зависящая от магнитного поля. Далее необходимо также учесть, что моменты L и S связаны между собой из-за релятивистских взаимодействий. Важнейшее среди них спин-орбитальное, описываемое гамильтонианом:

$$\mathcal{V}_{SL} = \lambda\, S\, L, \qquad (11.3)$$

где λ – константа спин-орбитального взаимодействия. Поэтому вместо (11.2) необходимо использовать более точное выражение для гамильтониана в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + g_e\beta HS + \beta HL + \lambda LS. \qquad (11.4)$$

Как будет показано в п.11.3, учет появившихся дополнительных членов в гамильтониане (11.4) по теории возмущений второго порядка приведет к такому смещению уровней и соответственно к сдвигу резонанса, которое формально можно будет описать путем введения эффективного g-фактора, отличающегося от g-фактора

свободного электрона. Более того, в твердом теле g-фактор оказывается тензором размерности 3x3.

Исторически понятие g-фактора возникло в атомной спектроскопии еще до появления ЭПР. Особенностью свободных атомов и ионов является то, что квантовое число L имеет определенное значение, которое может отличаться от нуля. С целью полноты изложения рассмотрим здесь также расщепление уровней в магнитном поле для свободного атома.

11.2. Множитель Ланде для свободного атома (иона)

В атоме L и S по отдельности не сохраняются из-за спин-орбитального взаимодействия $\mathcal{V}_{SL}$ (11.3). Путем прямых вычислений можно убедиться, что с $\mathcal{V}_{SL}$ коммутируют полный момент $J = L + S$ и его проекция J_z, а также квадраты углового L^2 и спинового S^2 моментов (но не проекции L_z и S_z). Поэтому будем рассматривать атом с определенным значением четырех квантовых чисел: J, J_z, L и S (так называемый рассель-саундерсовский случай).

Для свободного атома <L> отлично от нуля. Поэтому здесь необходимо использовать первый порядок теории возмущений. Спин-орбитальное взаимодействие можно тогда не учитывать, так как оно в этом приближении не влияет на положения уровней в магнитном поле. Тогда изменение энергии атома в магнитном поле есть

$$\Delta E = \beta H \langle (L + 2S) \rangle, \qquad (11.5)$$

где скобки <...> означают усреднение по полной волновой функции электрона. В (11.5) принято, что $g_e \cong 2$.

Единственным сохраняющимся вектором в свободном атоме является вектор J. Поэтому результат усреднения в (11.5) должен быть ему пропорционален:

$$\langle L + 2S \rangle = g_J \langle J \rangle, \qquad (11.6)$$

где g_J – некоторая константа. Домножим обе стороны равенства (11.6) на J. Сохраняющийся вектор J можно внести под знак среднего:

$$\langle L \cdot J + 2S \cdot J \rangle = g_J J(J+1). \qquad (11.7)$$

С другой стороны, возведя в квадрат обе части равенств S = J – L и L = J – S, получим

$$2LJ = L(L + 1 \; + J(J + \quad - S(S + 1) \qquad (11.8)$$
$$2SJ = S(S + 1 \; + J(J + 1 \; - L(L + 1).$$

Из (11.7) и (11.8) получаем

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}. \qquad (11.9)$$

Полученная константа g_J называется гиромагнитным множителем Ланде. Изменение энергии атома в магнитном поле (эффект Зеемана) в соответствии с (11.5) и (11.6) определяется выражением

$$\Delta E = g_J \beta H J. \qquad (11.10)$$

Рассмотрим частные случаи. Пусть L = 0. Тогда J = S и g_J = 2 (так называемый аномальный эффект Зеемана). Если S = 0, то J = L и g_J = 1 (нормальный эффект Зеемана). Такие названия связаны с тем, что в момент обнаружения эффекта Зеемана про спин еще не знали.

11.3. g-фактор радикала и связанного иона

Для свободных радикалов и   ионов, связанных химическими связями с другими атомами (лигандами), как уже отмечалось, <L> = 0. Поэтому применение теории возмущений первого порядка к последним трем членам гамильтониана (11.4) дает только изменение зеемановской энергии для спина электрона в виде $g_e \beta H m$, где m обозначает проекцию спина на ось Z (H тоже направлено вдоль этой оси). Поэтому g-фактор остается равным g Рассмотрим теперь изменение энергии с учетом поправок второго порядка:

$$\Delta E_{0m} = g_e \beta H m + \sum_{n,m'} \frac{|\langle nm' | g\beta HS + \beta HL + \lambda LS | 0m \rangle|^2}{E_0 - E_n}. \qquad (11.11$$

Здесь индекс n соответствует набору квантовых чисел, характеризующих пространственную часть волновой функции. Суммирование проводится по n и   обоим возможным значениям m' (±1/2).

Из (11.11) видно, что без учета спин-орбитального взаимодействия второй порядок теории возмущений дает только квадратичные по полю поправки, которые приводят к изменению общей энергии

системы и не влияют на спиновые переходы. Учет же этого взаимодействия приводит к линейным по полю поправкам.

Займемся теперь вычислением выражения (11.11). Заметим, что член $g\beta HS$ в числителе дает нулевые матричные элементы между основным и возбужденными состояниями. Это следует из того, что $\langle n|0\rangle = 0$. В дальнейшем мы этот член поэтому опускаем. Второй член правой части (11.11) можно переписать в виде

$$\sum_{n,m'} \frac{\langle 0m|\beta HL+\lambda LS|nm'\rangle\langle nm'|\beta HL+\lambda LS|0m\rangle}{E_0 - E_n} = \sum_{n,m'} \frac{\langle m|\beta H+\lambda S|m'\rangle\langle 0|L|n\rangle\langle n|L|0\rangle\langle m'|\beta H+\lambda S|m\rangle}{E_0 - E_n} \qquad (11.12)$$

Введем матрицу $\hat{\Lambda}$ размерности 3×3, определяемую компонентами

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_j|0\rangle}{E_0 - E_n}. \qquad (11.13)$$

Волновые функции $|n\rangle$ невозмущенных состояний гамильтониана $\mathscr{H}_0$ всегда могут быть выбраны действительными, а оператор L является чисто мнимым (1.10). Отсюда следует, что матрица $\hat{\Lambda}$ является действительной. Кроме того, она симметрична ($\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}$). Выражение (11.11) переписывается в матричных обозначениях:

$$\Delta E_{0m} = g_e\beta Hm + \sum_{m'} \langle m|(\beta H + \lambda S)\,\hat{\Lambda}\,|m'\rangle\langle m'|\beta H + \lambda S|m\rangle. \qquad (11.14)$$

Мы внесли здесь матрицу $\hat{\Lambda}$ внутрь одного из матричных элементов. Из правила умножения матриц следует, что второй член правой части (11.14) соответствует матричному элементу от произведения обоих входящих в него операторов, т.е. можно написать

$$\Delta E_{0m} = g_e\beta Hm + \langle m|(\beta^2 H\hat{\Lambda}H + 2\lambda\beta H\hat{\Lambda}S + \lambda^2 S\hat{\Lambda}S|m\rangle. \qquad (11.15)$$

Данное выражение получено в рамках теории возмущений второго порядка. Однако точно такое же выражение получается, если применить первый порядок к некоторому эффективному оператору:

$$\mathscr{H}' = g_e\beta\, HS + 2\lambda\beta H\hat{\Lambda}S + \lambda^2 S\hat{\Lambda}S. \qquad (11.16)$$

По сравнению с (11.15) здесь опять опущен квадратичный по полю член (см. с. 89, 90).

Перепишем (11.16) в виде

$$\mathscr{H}' = \beta H\hat{g}S + \lambda^2 S\hat{\Lambda}S, \qquad (11.17)$$

где введен g-тензор

$$\hat{g} = g_e\hat{1} + \hat{\Lambda}. \qquad (11.18)$$

Здесь $\hat{1}$ – единичный тензор. Компоненты g-тензора:

$$g_{ij} = g_e\delta_{ij} + 2\lambda\sum_n \frac{\langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_j|0\rangle}{E_0 - E_n} \qquad (11.19)$$

(Абрагам и Прайс, 1951). Данный тензор является действительным и симметричным и может быть поэтому приведен поворотом системы координат к диагональному виду.

Спин-орбитальное взаимодействие, как мы видим, приводит к отклонению g-фактора от чисто спинового значения и делает его анизотропным, т.е. зависящим от ориентации молекулы относительно магнитного поля.

Использование g-тензора позволяет учитывать орбитальный парамагнетизм путем сведения его к спиновому. Следует, однако, иметь в виду, что теперь речь идет не о чисто спиновых состояниях. Действительно, волновые функции основного состояния $|0\ \pm 1/2\rangle$ под воздействием возмущения изменяются. Поэтому спиновый оператор в гамильтониане (11.17) диагонален теперь в другом базисе и является поэтому оператором эффективного спина или псевдоспина.

Измененные волновые функции для состояний $|0\pm 1/2\rangle$ (обозначим их как $|\pm\rangle$) имеют вид

$$|\pm\rangle = |0\pm 1/2\rangle + \sum_{n,m'} \frac{\langle nm'|\beta HL+\lambda LS|0m\rangle}{E_0 - E_n}|nm'\rangle \qquad (11.20)$$

11.4. Расщепление в нулевом поле

Второй член в правой части (11.17) аналогичен по структуре гамильтониану диполь-дипольного взаимодействия спинов (10.13). Он также называется гамильтонианом расщепления в нулевом поле и может быть приведен к виду (10.15)

$$D(S_z^2 - \tfrac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2). \qquad (11.21)$$

Тензор

$$\hat{D} = \lambda^2 \hat{\Lambda} \qquad (11.22)$$

называется тензором спин-спинового взаимодействия, или тензором расщепления в нулевом поле. Необходимо, однако, помнить, что физическая природа этого члена совсем другая, чем в случае магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Для спина $S = 1/2$ все матричные элементы гамильтониана (11.21) обращаются в нуль (п. 10.2). Поэтому расщепление в нулевом поле возникает только в случае, когда в системе имеется несколько электронов с суммарным спином $S \geq 1$.

В заключение приведем значения констант λ для разных атомов (табл. 2).

Таблица 2

Константы спин-орбитального взаимодействия

Атом	λ, см$^{-1}$
B	11
C	28
N	76
O	151
F	270

Примечание.
Отметим, что $\beta H = 0{,}15$ см$^{-1}$ для обычно используемых в ЭПР-спектроскопии магнитных полей.

В углеводородных радикалах влиянием спин-орбитального взаимодействия на g-фактор часто можно пренебречь. Этого уже нельзя делать для радикалов, где имеется спиновая плотность на гетероатомах. С ростом атомного номера величина λ, как это видно из табл. 2, быстро увеличивается. Это приводит к тому, что в парамагнитных соединениях переходных металлов (разд. 12) g-фактор может значительно отличаться от 2. Расщепление в нулевом поле для этих соединений также определяется в основном спин-орбитальным взаимодействием.

12. ЭПР ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

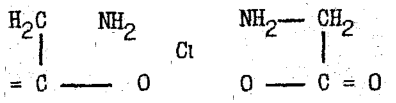
12.1. Химические соединения переходных металлов

Переходные металлы – это элементы четвертого ряда таблицы Менделеева с незаполненной конфигурацией d-оболочки: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Они входят в состав химических соединений обычно в виде ионов, например: Ti^{3+} (конфигурация $3d^1$), VO^{2+} ($3d^1$), Fe^{3+} ($3d^5$), Mn^{2+} ($3d^5$), Fe^{2+} ($3d^6$), Co^{2+} ($3d^7$), Cu^{2+} ($3d^9$) и т.д. Наличие неспаренных d-электронов обусловливает возможность наблюдения ЭПР этих соединений. Примеры различных типов соединений переходных металлов приводятся ниже.

Неорганические комплексные соединения. Комплексные, или координационные соединения переходных металлов состоят из положительного иона металла, окруженного лигандами – отрицательными ионами или нейтральными молекулами, непосредственно связанными с центральным ионом металла; а также отрицательно заряженного противоиона. При написании химической формулы лиганды с центральным ионом обычно заключают в квадратные скобки, например, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ или $[CoCl_4]^{2-}$. Такие ионы называются комплексными. Число лигандов называется координационным числом. Чаще всего сталкиваются с координационным числом 4 и 6. В растворе комплексные соединения обычно диссоциируют с образованием комплексных ионов.

В методе валентных связей предполагается, что связь лигандов с центральным ионом осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Например, в $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ имеется неподеленная пара у NH_3. Связь осуществляется за счет предоставления вакантных орбиталей 4s и 4p иона Cu^{2+}. В этом случае возникает sp^3-гибридизация, обусловливающая тетраэдрическое строение комплекса. Другие типы гибридизации приводят к другим координационным числам и другой геометрии строения.

Комплексные соединения с органическими лигандами. Приведем пример такого соединения:



Комплексы, в которых лиганд присоединен к центральному иону посредством более чем одной связи, называются хелатными. Лиганды

при наличии двух связей называются бидентатными.

Исключительно важное значение комплексные соединения с органическими лигандами имеют для живых биологических систем. Например, известный всем гемоглобин (переносчик кислорода в организме) состоит из гема - комплексного соединения Fe^{2+}, вокруг которого координированы 4 атома азота, и связанного с ним белка - глобина.

Примесные ионы металлов в решетке твердых тел. Так как метод ЭПР чувствителен к небольшим концентрациям парамагнитных центров в образце, естественные примеси ионов в решетке могут давать заметный сигнал. Например, во всех природных соединениях кальция, таких как известняк и др., в качестве примеси присутствует парамагнитный ион Mn^{2+}. Этот ион имеет весьма характерный спектр ЭПР, состоящий из шести узких линий равной интенсивности, из-за СТВ с ядерным спином, который у марганца равен 5/2. Ввиду большой распространенности известняка в природе этот сигнал можно обнаружить в самых разных объектах, включая, например, атмосферные аэрозоли.

Большое значение примесные ионы имеют для лазерной технологии. В рубиновом лазере рабочим веществом является Al_2O_3 с добавкой Cr^{3+}, замещающего ионы алюминия и придающего рубину красную окраску. (Чистый Al_2O_3 - корунд - бесцветный.) Рубин стал применяться в качестве рабочего вещества лазера после того, как Прохоров с сотр. в 1958 г. исследовал его методом ЭПР.

12.2. d-Орбитали

Зависимость волновой функции d-орбиталей от пространственных координат разбивается на произведение функций, одна из которых зависит только от расстояния от начала координат (расположенного на ядре), а другая зависит только от углов сферической системы координат. Последняя функция определяется линейными комбинациями сферических гармоник Y_{2m}. Напомним, что сферические гармоники вида Y_{lm} являются собственными функциями оператора квадрата углового момента L^2 и оператора проекции L_z:

$$L^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}, \quad L_z Y_{lm} = m Y_{lm}. \qquad (12.1)$$

Для орбитального момента $l = 2$ существует всего 5 независимых

сферических гармоник, соответствующих изменению m от -2 до 2. Из них можно составить 5 линейно независимых вещественных комбинаций, которые обычно и называются d-орбиталями. Приведем здесь явный вид для Y_{2m} и d-орбиталей:

$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta\, e^{\pm2i\varphi} \qquad d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})$$

$$Y_{2\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin2\theta\, e^{\pm i\varphi} \qquad d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{22} - Y_{2-2})$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \qquad d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) \qquad (12.2)$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2-1} - Y_{21})$$

$$d_{z^2} = Y_{20}$$

Индексы, обозначающие d-орбитали (x^2-y^2, xy и т.д.), соответствуют их выражению через декартовые координаты. Например, $d_{xy} \sim xy/r^2$ (п. 12.4). d-Орбитали являются собственными функциями оператора квадрата углового момента L^2, но не оператора момента L_z.

В свободном атоме или ионе d-орбитали вырождены по энергии. В комплексных соединениях ионы окружены лигандами. Электростатическое взаимодействие электронов с лигандами снимает вырождение. При этом в силу вещественности гамильтониана взаимодействия "правильными" волновыми функциями оказываются *d-орбитали.*

Часто оказывается, что лигандное окружение обладает каким-либо типом симметрии (тетраэдр, октаэдр и т.п.). В этом случае вырождение снимается не полностью.

12.3. Теория кристаллического поля

ЭПР ионов переходных металлов мы будем рассматривать в рамках теории кристаллического поля. В этой теории лиганды рассматриваются как точечные заряды, роль которых сводится к созданию электростатического поля, воздействующего на электрон. Это поле и называется *кристаллическим. В рассмотрение принимаются* только орбитали иона, орбитали лигандов игнорируются. Последнее обстоятельство определяет основной недостаток теории кристаллического поля. Тем не менее она оказалась полезной для объяснения многих важных свойств соединений переходных металлов.

Потенциал, создаваемый зарядами лигандов в точке нахождения электрона, называется потенциалом кристаллического поля. Он определяется выражением

$$V = \left\langle \sum_s \frac{q_s}{|r - R_s|} \right\rangle, \qquad (12.3)$$

где r – радиус-вектор электрона, R_s – радиус-вектор ядра с номером s, q_s – заряд этого ядра. Усреднение проводится по волновой функции электрона, оно обозначено угловыми скобками. Причем в (12.3) предполагается усреднение по "правильной" волновой функции, которую надо находить путем решения секулярного уравнения для оператора электростатического взаимодействия.

Из теории сферических гармоник известно разложение

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \sum_{m=1}^{-1} Y_{lm}(1)\, Y_{lm}(2), \qquad (12.4)$$

где переменные $r_<$ и $r_>$ равны r_1 или r_2 в зависимости от того, которая из них меньше или больше. Будем считать, что $r < R_s$, т.е. что лиганды расположены дальше электрона. Тогда получаем потенциал кристаллического поля (12.3) в виде

$$V = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_s \frac{q_s}{R_s^{l+1}} \sum_{m=1}^{-1} Y_{lm}(\theta_s, \varphi_s) \langle r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)\rangle. \qquad (12.5)$$

Угловая часть волновой функции электрона определяется комбинацией сферических гармоник вида $Y_{l_0 m'}$, где $l_0 = 1$ для p-электрона, 2 – для d-электрона. Тогда при усреднении в (12.5) появятся интегралы вида

$$\iint d\varphi \sin\theta\, d\theta\, Y^*_{l_0 m'} Y_{lm} Y_{l_0 m''}. \qquad (12.6)$$

Определим, какие интегралы вида (12.6) отличны от нуля. Будем считать, что структура лигандного окружения обладает симметрией по отношению к операции инверсии системы координат (начало координат находится в центре иона). При этой операции четность подынтегрального выражения определяется коэффициентом $(-1)^{2l_0+1}$.

Величина интеграла не должна зависеть от выбора системы координат, поэтому интегралы с нечетными l могут равняться только нулю. Далее произведение $Y_{lm}Y_{l_0 m''}$ в (12.6) можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$Y_{lm}Y_{l_0 m''} = \sum_{k=|l-l_0|}^{l+l_0} \sum_{n=k}^{-k} C_{kn}\, Y_{kn}. \qquad (12.7)$$

Подставим сумму (12.7) в интеграл (12.6). Из-за ортогональности сферических гармоник в полученной сумме интегралов отличны от нуля будут только слагаемые с $k = l_0$. Как видно из (12.7), при $l > 2l_0$ такие слагаемые в указанной сумме отсутствуют, т.е. максимальное значение l, l_{max}, которое необходимо учитывать в (12.5), равно $2l_0$. Для p-орбиталей $l_{max} = 2$, т.е. l в (12.5) имеет для этого случая всего два значения: 0 и 2. Для d-орбиталей $l_{max} = 4$ и $l = 0, 2, 4$.

Также возможен отбор по m из-за свойств симметрии коэффициентов $Y_{lm}(\theta_s,\varphi_s)$. Например, если есть операция симметрии C_2^z (поворот на 180° вокруг оси Z), то эти коэффициенты для разных углов φ_s *отличаются на множитель* $e^{ims\pi}$, где $s = 0$ или 1. В этом случае в сумме останутся члены только с четными m, остальные сократятся. Если есть операция C_4^z (поворот на 90°), то коэффициенты для разных углов φ_s отличаются на множитель $e^{ims\pi/2}$, где $s = 0, 1, 2$ или 3. Тогда останутся только члены с m, кратными 4.

Наконец, члены с противоположным по m знаком можно попарно объединить. Тогда в сумме (12.5) усредняться по волновой функции состояния будут члены, пропорциональные полиномам от декартовых координат:

$$r^2\, Y_{20}(\theta,\varphi) \sim (3z^2 - r^2) \equiv P_2^0, \qquad (12.8)$$

$$r^2 (Y_{22}(\theta,\varphi) + Y_{2-2}(\theta,\varphi)) \sim (x^2 - y^2) \equiv P_2^2,$$

$$r^4 Y_{40}(\theta,\varphi) \sim 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4 \equiv P_4^0,$$

$$r^4 (Y_{44}(\theta,\varphi) + Y_{4-4}(\theta,\varphi)) \sim x^4 - 6x^2y^2 + y^4 \quad P_4^4$$

и т.д.

Таким образом, потенциал кристаллического поля (12.5) является суммой сравнительно небольшого числа членов. Например, для поля тетрагональной симметрии (т.е. есть операция симметрии C_4^z) будут присутствовать только члены, пропорциональные $\langle P_2^0\rangle$, $\langle P_4^0\rangle$ и $\langle P_4^4\rangle$ (опуская несущественную константу, определяемую $\langle P_0^0\rangle$).

12.4. Эквивалентные операторы

Вычисление средних значений в сумме (12.5) облегчается с использованием эквивалентных операторов. Наряду с функцией $3z^2 - r^2$ в (12.8) рассмотрим также оператор $3L_z^2 - L^2$. Оба этих выражения преобразуются одинаково при преобразованиях симметрии окружения иона. Тогда, согласно известной в квантовой механике теореме Вигнера-Эккарта, матричные элементы между состояниями с разными m в этих двух случаях отличаются постоянным множителем, т.е. при расчете матричных элементов полином $3z^2 - r^2$ можно заменить оператором

$$\alpha\langle r^2\rangle(3L_z^2 \quad L^2), \tag{12.9}$$

где α – множитель, одинаковый для всех d-орбиталей. Теперь при решении секулярного уравнения для потенциала кристаллического поля или при проведении усреднения в (12.5) достаточно рассчитать всего лишь один матричный элемент для какого-либо состояния и найти этот множитель. После этого вычисление матричных элементов для других состояний резко упрощается. Оператор $3L_z^2 - L^2$ называется эквивалентным оператором для полинома $3z^2 - r^2$. Аналогично находятся эквивалентные операторы и для других полиномов.

Потенциал кристаллического поля (12.5) теперь можно записать в виде

$$V = \sum_l \sum_{m=0}^{l} B_l^m \hat{O}_l^m, \tag{12.10}$$

где B_l^m – некоторые коэффициенты, а $\hat{O}_l^m$ – эквивалентные операторы. Приведем здесь те из них, которые соответствуют полиномам (12.8):

$$\begin{aligned}
\hat{O}_2^0 &= 3L_z^2 - L^2, \\
\hat{O}_2^2 &= \tfrac{1}{2}(L_+^2 + L_-^2), \\
\hat{O}_4^0 &= 35L_z^4 - 30L^2L_z^2 + 25L_z^2 - 6L^2 + 3L^4, \\
\hat{O}_4^4 &= \tfrac{1}{2}(L_+^4 + L_-^4).
\end{aligned} \tag{12.11}$$

При построении этих операторов необходимо учитывать, что разные компоненты L_x, L_y и L_z не коммутируют друг с другом. Поэтому произведению xy, например, должен соответствовать симметризованный оператор $\frac{1}{2}(L_xL_y+L_yL_x)$, и т.д. Операторы (12.11) являются также линейно независимыми.

12.5. Пример: d^1 и d^9 конфигурации в октаэдрическом комплексе

Рассмотрим комплекс, в котором ион переходного металла находится в центре октаэдра, в вершинах которого расположены лиганды. Октаэдр немного вытянут вдоль оси тетрагональной симметрии (ось Z используемой ниже системы координат). Такая геометрия реализуется для комплексов многих типов. Например, ею обладает большинство гидратированных ионов меди $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

В п.12.3 отмечалось, что потенциал кристаллического поля (12.5) для d-электрона в случае такой симметрии окружения содержит 3 слагаемых. Усреднение (12.5) по d-орбиталям (12.2) дает картину уровней (рис. 25).

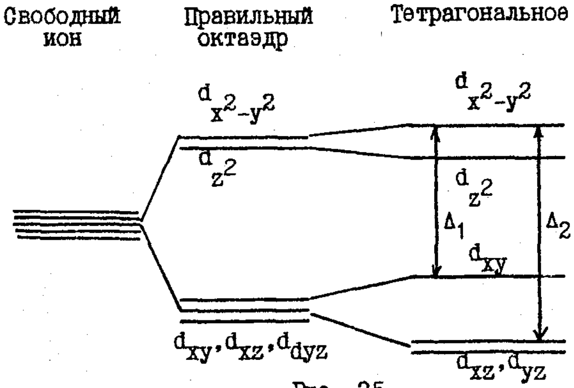


Рис. 25

В свободном атоме все 5 d-орбиталей вырождены по энергии. В правильном октаэдре вырождение частично снимается, орбитали разбиваются по энергии на две группы. Наконец, в тетраэдре с тетрагональным искажением вырождение снимается еще больше. Одинаковую энергию имеют только орбитали d_{xz} и d_{yz}. На рис. 23 также показаны используемые ниже в расчетах расщепления уровней Δ_1 и Δ_2. Заметим, что качественно картину расщепления уровней можно получить из теории симметрии.

Рассчитаем теперь g-тензор. Проще всего это сделать для конфигураций d^1 и d^9. Пусть, например, у нас в центре октаэдра находится ион Cu^{2+} ($3d^9$). Из рис. 25 видно, что на самой верхней орбитали $d_{x^2-y^2}$ для этого иона имеется электронная вакансия - дырка. Данная задача эквивалентна поэтому одночастичной, в которой дырка находится в состоянии $\langle 0| = d_{x^2-y^2}$. Остальные показанные на рис. 25 уровни выполняют при этом роль "возбужденных". При этом необходимо также учесть, что для дырки константу спин-орбитального взаимодействия необходимо взять с отрицательным знаком.

Будем использовать формулу (11.19) для вычисления g-тензора. Можно убедиться, что

$$
\begin{aligned}
L_z\, d_{x^2-y^2} &= 2i d_{xy}, \\
L_x\, d_{x^2-y^2} &= -i d_{yz}, \\
L_y\, d_{x^2-y^2} &= -i d_{xz}.
\end{aligned}
\tag{12.12}
$$

Тогда матрица $\hat{g}$-тензора легко рассчитывается. В используемой системе координат она имеет диагональный вид

$$
\hat{g} = \begin{pmatrix} 2 + \frac{2\lambda}{\Delta_2} & 0 & 0 \\ 0 & 2 + \frac{2\lambda}{\Delta_2} & 0 \\ 0 & 0 & 2 + \frac{8\lambda}{\Delta_1} \end{pmatrix}. \tag{12.13}
$$

Этот тензор может легко быть получен экспериментально. Отсюда мы видим, что из ЭПР можно определять параметры кристаллического поля (Δ_1 и Δ_2 в данном случае). Также можно делать выводы о симметрии окружения.

В силу относительно большой величины константы спин-орбитального взаимодействия λ для ионов переходных металлов g-тензор может быть существенно анизотропным.

12.6. Основные особенности ЭПР конфигураций d^2 - d^8

В случае наличия двух и более электронов спин-гамильтониан в системе координат, определяемой главными осями g-тензора, можно представить в виде

$$
\mathcal{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D(S_z^2 - \tfrac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2), \tag{12.14}
$$

где g_x, g_y и g_z - соответствующие главные значения g-тензора, D и E - параметры расщепления в нулевом поле (ср. с (10.15)). В отличие от органических молекул в триплетном состоянии для ионов переходных металлов расщепление в нулевом поле обязано своим происхождением главным образом спин-орбитальному взаимодействию (п. 11.4). В (12.14) предполагается, что главные оси для g-тензора и тензора расщепления в нулевом поле совпадают. Могут в гамильтониане также присутствовать члены, соответствующие СТВ, ядерному зеемановскому взаимодействию и ядерному квадрупольному взаимодействию.

Специфическим случаем является конфигурация d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+}). Для свободного иона в таком состоянии орбитальный момент равен нулю (атомный терм ^6S). Тогда согласно (11.19) поправки к g-фактору за счет спин-орбитального взаимодействия должны равняться нулю. Действительно, экспериментальные значения g-фактора близки к двойке. В точности, однако, они ей не равны, что объясняется наличием конфигурационного взаимодействия.

Важной особенностью конфигураций d^2 - d^8 является зависимость величины суммарного спина иона от величины кристаллического поля. Последнее определяется типом лигандов. Если кристаллическое поле невелико по сравнению с электростатическим взаимодействием электронов, последние будут располагаться на орбиталях таким образом, чтобы обеспечить выполнение правила Гунда. Согласно этому правилу, минимальной энергией обладает конфигурация с максимальным общим спином. В противоположном случае правило Гунда нарушается, электроны в первую очередь заполняют

наиболее низкие уровни. Соответственно могут быть высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Примером может служить конфигурация d^5 в октаэдрическом поле (рис. 26).

Слабое поле $S = 5/2$ Высокоспиновый комплекс

Сильное поле $S = 1/2$ Низкоспиновый комплекс

Рис. 26

Наконец для ионов с четным числом электронов ЭПР может не наблюдаться вообще. Это произойдет в случае, если расщепление уровней за счет кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия велико по сравнению с зеемановским взаимодействием. Тогда уровни энергии для разных состояний могут быть разнесены так далеко, что резонансные условия для ЭПР-переходов окажутся недостижимы ни при каком значении магнитного поля спектрометра.

Для ионов с нечетным числом электронов ЭПР будет наблюдаться всегда. Это следует из теоремы Крамерса (п. 8.3). В данном случае эту теорему удобно сформулировать следующим образом: для системы с нечетным числом электронов в отсутствие внешнего магнитного поля уровни энергии всегда остаются по крайней мере дважды вырожденными. Магнитное поле снимает это вырождение, т.е. приводит к зеемановскому расщеплению уровней, между которыми и становятся возможными переходы в диапазоне ЭПР.

I. Преобразование тензоров при переходе от одной системы координат к другой

В магнитном резонансе многие важные величины являются тензорами 2-го ранга (матрицами 3 на 3). Это g-тензор, тензор химического сдвига, тензор диполь-дипольного взаимодействия, тензор СТВ и др. Под тензорами понимают совокупность переменных, которые преобразуются определенным образом при преобразовании системы координат. Например, такой совокупностью являются проекции вектора на оси координат (тензор 1-го ранга, см. ниже). Как частный случай тензора можно рассматривать также скаляр - величину, инвариантную относительно преобразований координат.

Будем рассматривать только ортогональные преобразования системы координат, которые являются просто ее вращением. При ортогональном преобразовании не меняются длины векторов и углы между ними. Пусть имеется два ортонормированных базиса: e_1, e_2, e_3 и e_1', e_2', e_3'. Каждый из векторов одного базиса можно разложить по векторам другого:

$$e_i' = \Sigma_j l_{ij} e_j, \qquad e_i = \Sigma_j l_{ij}' e_j'. \qquad (1)$$

Коэффициенты l_{ij} и l_{ij}' являются направляющими косинусами ортов одного базиса относительно ортов другого:

$$l_{ij} = e_i' e_j, \qquad l_{ij}' = e_i e_j'. \qquad (2)$$

Эти коэффициенты определяют матрицы $\hat{L}$ и $\hat{L}^{-1}$ прямого и обратного преобразований системы координат

$$\hat{L} = \| l_{ij} \|, \qquad \hat{L}^{-1} = \| l_{ij}' \|. \qquad (3)$$

Из (2) следует

$$l_{ij}' = l_{ji}, \qquad (4)$$

т.е. для ортогонального преобразования обратная матрица равна транспонированной прямой.

Рассмотрим теперь скалярное произведение двух ортов e_s' и e_r'. Из ортогональности этих ортов и из (1) следует равенство

$$l_{si}\, l_{ri} = \delta_{sr}, \qquad (5)$$

где δ_{sr} - символ Кронекера. По повторяющимся индексам, как это принято в тензорном исчислении, здесь предполагается суммирова-

ние. С учетом (4) это равенство означает, что произведение прямой и обратной матриц равно единичной матрице

$$\hat{L}\,\hat{L}^{-1} = \hat{1}. \qquad (6)$$

Аналогично для произведения e_s и e_r с учетом (1) и (4) получаем

$$l_{is}\, l_{ir} = \delta_{sr}. \qquad (7)$$

Свойства (5) и (7) означают, что строки и столбцы матрицы $\hat{L}$ являются ортонормированными.

Произвольный вектор $A = a_i e_i$ при вращении системы координат (сам вектор при этом остается неизменным) преобразуется в вектор с компонентами $A' = a_i' e_i'$. Используя (1), получаем

$$a_j' = l_{ij}' a_i \quad \text{и} \quad a_j = l_{ij} a_i', \qquad (8)$$

или в матричной форме с учетом (4)

$$A' = \hat{L}\, A \quad \text{и} \quad A = \hat{L}^{-1} A'. \qquad (9)$$

Равенства (8) и (9) устанавливают, как должны преобразовываться компоненты вектора при вращении системы координат.

Пусть теперь имеется некоторый линейный закон соответствия, по которому каждому вектору A пространства ставится в соответствие другой вектор B

$$B = \hat{T}\, A, \qquad (10)$$

где $\hat{T}$ – некоторая матрица 3×3 с компонентами t_{ij}. Примерами являются связь между наложенным на молекулу постоянным полем H и наведенным магнитным полем H′ (5.9), между полем Ч и наведенным магнитным моментом μ (5.15), и т.д. Из (9) и (6) следует, что при переходе к другой системе координат матрица $\hat{T}$ подвергается преобразованию

$$\hat{T}' = \hat{L}\,\hat{T}\,\hat{L}^{-1}, \qquad (11)$$

или в покомпонентной записи

$$t_{ij}' = l_{is}\, t_{sr} l_{jr}. \qquad (12)$$

Можно говорить, что правила преобразования (11) или (12) определяют тензор второго ранга $\hat{T}$.

Для действительного симметричного тензора ($t_{ij} = t_{ji}$) всегда существует ортогональное преобразование, приводящее его к

диагональным осям

$$\hat{T}^{o} \quad \begin{matrix} t_x & 0 & 0 \\ 0 & t_y & 0 \\ 0 & 0 & t_z \end{matrix}\Bigg] \qquad (13)$$

Чтобы найти эти оси и величины t_x, t_y, t_z (главные значения тензора), необходимо решить задачу на собственные значения

$$\det\|t_{ij}-\lambda\delta_{ij}\| = 0, \qquad (14)$$

и с найденными тремя собственными значениями λ (= t_x, t_y, t_z) – задачу на собственные вектора

$$\|t_{ij}-\lambda\delta_{ij}\|\cdot\|n_j\| = 0, \qquad (15)$$

где n_j – декартовые координаты орта искомой оси. Всего имеется три системы уравнений вида (15) для каждого значения λ.

Сумма диагональных элементов тензора называется следом:

$$Sp\hat{T} = t_{ss}. \qquad (16)$$

Можно доказать, что след инвариантен относительно преобразований системы координат и является поэтому скаляром.

Лабораторная система координат в магнитном резонансе выбирается чаще всего так, что ось Z направлена вдоль магнитного поля. Для выбора осей X и Y существует при этом произвол. Поэтому для перехода от молекулярной системы координат (x, y, z) к лабораторной (X, Y, Z) достаточно совершить только два поворота. Удобно их производить следующим образом. Вначале пусть обе системы координат совпадают. Затем проделаем последовательно поворот лабораторной системы координат на угол φ против часовой стрелки вокруг оси z и затем поворот на угол θ вокруг новой оси Y (рис. 27).

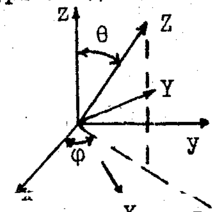


Рис. 27

Матрица такого преобразования

$$\hat{L} = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\varphi & \cos\theta\sin\varphi & -\sin\theta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (17)$$

Углы θ и φ являются здесь обычными полярными углами сферической системы координат, которые определяют направление оси Z в молекулярной системе отсчета.

Из (12), (13) и (17) для, например t_{ZZ}, получаем

$$t_{ZZ} = t_x\sin^2\theta\cos^2\varphi + t_y\sin^2\theta\sin^2\varphi + t_z\cos^2\theta. \quad (18)$$

2. Среднее значение тензора при быстром вращении молекулы

Рассмотрим теперь молекулу, изотропно вращающуюся в растворе. При быстром вращении компоненты тензора в лабораторной системе координат будут усредняться. Пусть $\hat{T}^0$ – тензор в системе главных осей. Средние значения его компонент в лабораторной системе координат, согласно (12) и с учетом диагональности $\hat{T}^0$–

$$\overline{t_{ij}} = \overline{l_{is}l_{js}}t_{ss}^o. \quad (19)$$

Докажем, что

$$l_{is}l_{jr} = \mathrm{const}\ \delta_{ij}\delta_{sr}. \quad (20)$$

Для этого достаточно заметить, что при изотропном движении для всякой ориентации орта e_s (или e_r) молекулярной системы координат существует с той же вероятностью противоположная ориентация, при которой направляющий косинус l_{is} (l_{jr}) меняет знак. Поэтому усреднение вида (20) всегда будет приводить к нулю за исключением случая, когда под знаком усреднения стоит произведение двух одинаковых переменных.

Определим теперь величину const в (20). Положим i=j и просуммируем обе стороны (20) по i:

$$\overline{l_{is}l_{ir}} = 3\ \mathrm{const}\ \delta_{sr}. \quad (21)$$

В то же время при s = r эта сумма равна 1 по теореме Пифагора. Отсюда const = 1/3 (независимо от значений i и s) и вместо (I9) имеем

$$\overline{t_{ij}} = \frac{1}{3}\,\delta_{ij}T_{ss} = \frac{1}{3}\,\delta_{ij}\mathrm{Sp}\hat{T}. \quad (22)$$

Если $\mathrm{Sp}\hat{T} = 0$, компоненты тензора усредняются до нуля.

Оглавление

Предисловие 3

1. ПОНЯТИЕ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА 4
   - 1.1. Магнитный момент и ларморова прецессия 4
   - 1.2. Оператор момента импульса 6
   - 1.3. Магнитные моменты электрона и ядер 9
   - 1.4. Резонансное поглощение 11
   - 1.5. Макроскопическая намагниченность 13
   - 1.6. Кинетические уравнения для населенностей 14
2. ЭПР В ЖИДКОСТИ 16
   - 2.1. Сверхтонкие взаимодействия 16
   - 2.2. Уровни энергии радикала с одним ядром. Спектр ЭПР 17
   - 2.3. Случай нескольких ядер 20
   - 2.4. Точное решение спин-гамильтониана для радикала с одним ядром (формулы Брейта-Раби) 21
3. КОНТАКТНОЕ СТВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ 23
   - 3.1. Спиновая плотность 23
   - 3.2. С-Н-фрагмент 24
   - 3.3. Соотношение Мак-Коннела 28
   - 3.4. Расчет спиновых плотностей с помощью метода Хюккеля .. 28
   - 3.5. α- и β-протоны 30
   - 3.6. Сверхсопряжение: циклогексадиенильный радикал 31
4. ЯМР В ЖИДКОСТИ 33
   - 4.1. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие 33
   - 4.2. Система A_nX_m 35
   - 4.3. Отсутствие спин-спинового расщепления в системе эквивалентных ядер. Правила интерпретации спектров .. 37
   - 4.4. Система АВ 38
5. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА 42
   - 5.1. Диамагнитный и парамагнитный вклады в химический сдвиг 42
   - 5.2. Гамильтониан электрона в магнитном поле. Формулы Лэмба и Рамсея 42
   - 5.3. Химические сдвиги от группы атомов с известной магнитной восприимчивостью 45
   - 5.4. Кольцевые электронные токи в циклических системах 47
   - 5.5. Измерение химических сдвигов 48
   - 5.6. Шкалы измерения химического сдвига 49

6. ПРИРОДА ЯДЕРНЫХ СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 50
6.1. Взаимодействия ядерных спинов в молекуле 50
6.2. Расчет для молекулы водорода 50
6.3. Спин-спиновые взаимодействия в органических соединениях 54
7. ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ 56
7.1. Гамильтониан для твердого тела 56
7.2. Гамильтониан взаимодействия в сферических координатах 57
7.3. Уровни энергии и спектр ЯМР для двух протонов 59
7.4. Метод моментов 60
7.5. Вращение образца под магическим углом 62
8. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ 65
8.1. Квадрупольный момент в электростатике 65
8.2. Гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем 68
8.3. Уровни энергии ядра в нулевом магнитном поле 69
8.4. Спектр в сильном магнитном поле 70
8.5. Применение ЯКР 71
9. ЭПР РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ 72
9.1. Свободные радикалы в твердых телах 72
9.2. Тензор СТВ 73
9.3. Уровни энергии и частоты переходов 74
9.4. Интенсивности переходов 76
9.5. Предельный случай слабого СТВ 78
10. ЭПР ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ 80
10.1. Триплетные органические молекулы 80
10.2. Гамильтониан триплетного состояния 81
10.3. Уровни энергии и волновые функции 84
10.4. Разрешенные переходы 86
11. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И g-ФАКТОР В ЭПР 87
11.1. Поправки к гамильтониану электрона в магнитном поле . 87
11.2. Множитель Ланде для свободного атома (иона) 88
11.3. g-Фактор радикала и связанного иона 89
11.4. Расщепление в нулевом поле 91
12. ЭПР ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 93
12.1. Химические соединения переходных металлов 93
12.2. d-Орбитали 94
12.3. Теория кристаллического поля 95

12.4 Эквивалентные операторы 98
12.5 Пример: d^1 и d^9 конфигурации в октаэдрическом комплексе 99
12.6 Основные особенности ЭПР конфигураций d^2 - d^8 101
Приложения 103
1. Преобразование тензоров при переходе от одной системы координат к другой 103
2. Среднее значение тензора при быстром вращении молекулы 106

Сергей Андреевич Дзюба

ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть I

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Учебное пособие

Ответственный редактор
А.Г.Марьясов

Подписано в печать 31 октября 1994 г. Формат 60x84 1/16.
Офсетная печать. Уч.-изд.л. 6. Усл. печ. л. 6,75.
Тираж 150 экз. Заказ № 492 Цена 600 р.

Редакционно-издательский отдел Новосибирского университета;
Участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск-90,
ул. Пирогова, 2.